

537,261

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

01 JUN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

PCT

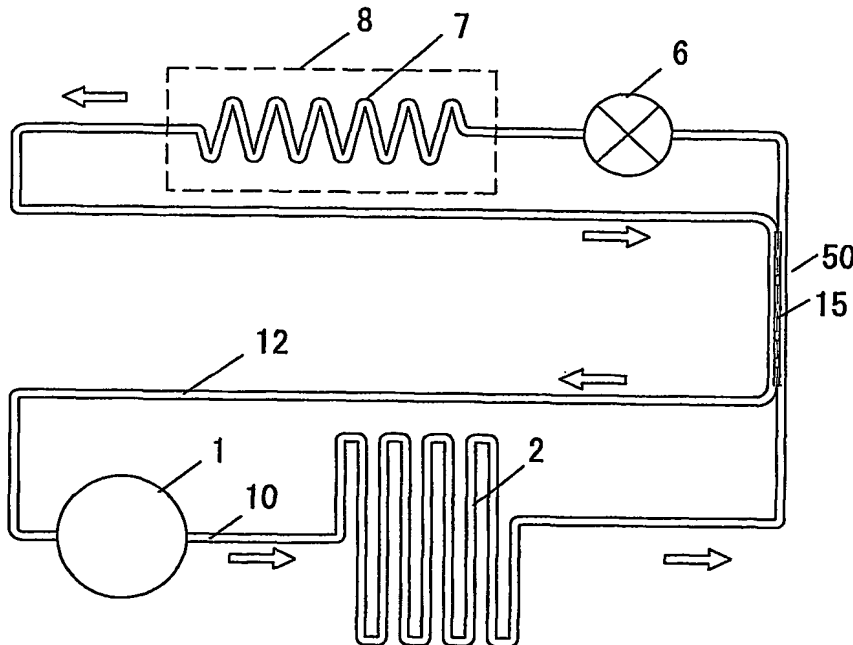
(10) 国際公開番号
WO 2004/051155 A1

- (51) 国際特許分類: F25B 1/00
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/012685
 (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 3 日 (03.12.2002)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
 フリーザー株式会社 (NIHON FREEZER CO.,LTD.)
 [JP/JP]; 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目19番
 4号 Tokyo (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 栗田 進 (KU-
 RITA,Susumu) [JP/JP]; 〒113-0034 東京都文京区湯
 島3丁目19番4号 日本フリーザー株式会社内
 Tokyo (JP). 栗田 宣義 (KURITA,Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒
- (74) 代理人: 入交 孝雄 (IRIMA,JIRI,Takao); 〒166-0022 東
 京都新宿区新宿1-2 4ルネ御苑プラザ6 0 1 Tokyo
 (JP).
 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
 BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
 DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
 LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
 NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
 TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
 ZM, ZW.
 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
 CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
 PT, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: REFRIGERATOR SYSTEM USING NON-AZEOTROPIC REFRIGERANT, AND NON-AZEOTROPIC REFRIGERANT FOR VERY LOW TEMPERATURE USED FOR THE SYSTEM

(54) 発明の名称: 非共沸冷媒を用いた冷凍機システム及びそのシステムに用いる超低温用非共沸冷媒



(57) Abstract: A single-stage refrigerator system and non-azeotropic refrigerant used for the system, the refrigerator system comprising a compressor, a condenser, an evaporator, and a heat exchanger performing a heat exchange between refrigerant present between the evaporator and the compressor and refrigerant present between the condenser and the evaporator; the refrigerant comprising refrigerant having a standard boiling point near a room temperature and refrigerant having a standard boiling point as low as -60°C or below combined with each other, characterized in that the dew point of the refrigerant at a pressure in condensation process after compression is the room temperature or above and the boiling point at the pressure is the dew point or higher under a low pressure in a process ranging from the evaporator to the compressor.

As the combination of the components of the refrigerant above, butane and isobutane can be used for the refrigerant with a high boiling point near the room temperature and a low steam pressure, and ethane and ethylene can be used as the refrigerant with a low boiling point suitable for very low temperature.

[続葉有]

WO 2004/051155 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

縮機、凝縮器、蒸発器、及び蒸発器から圧縮機に至る冷媒と凝縮器から蒸発器にいたる過程の冷媒との間で熱交換を行なう熱交換器により構成される単段式冷凍機システム及びそのシステムに使用する非共沸冷媒であって、常温近傍の標準沸点を有する冷媒と -60°C 以下の低い標準沸点を有する冷媒との組合せからなり、

圧縮後の凝縮過程の圧力に於ける冷媒の露点が常温以上であり、且つ、その圧力に於ける沸点が蒸発器から圧縮機に至る過程の低圧圧力における露点以上であることを特徴とする。

上記冷媒成分の組合せとして、室温近傍の高沸点を有し、蒸気圧の低い冷媒にブタン、イソブタン、超低温用に適した低沸点の冷媒としてエタン、エチレンなどが利用できる。

明 細 書

非共沸冷媒を用いた冷凍機システム及びそのシステムに用いる超低温用非共沸冷媒

5 技術分野

本発明は、非共沸混合冷媒を用いて、その非共沸冷媒の特性を利用して室温環境下において単一の圧縮機、凝縮機からなる単段式冷凍機システムの運転を可能とし、
-40℃以下の低温度、特に-60℃以下の超低温度を實現するシステムを實現し、またそのシステムに於いて炭化水素系冷媒ガス若しくは塩素を含まないフルオロカーボンにより超低温度を達成する超低温用冷媒に関する。

背景技術

冷凍庫、冷凍機用冷媒として、従来からフロロカーボン、いわゆるフロンが広く用いられているが、塩素を含む特定フロンが大気層上層部のオゾンを破壊することから塩素を含まないフロンやそれらの代替物としての炭化水素系冷媒の開発が望まれている。

また、塩素を含まないフロンにおいても、その多くが長波長の赤外線の吸収能が高く、地球環境の温暖化への効果があるため、これらのいわゆるグリーンハウス効果の小さい物質で且つその使用量を可能な限り少なくする工夫が必要となる。

このため、低沸点炭化水素を主成分として所定の冷媒の特性を満たすガスの探索が行われているが、単独のガスでこれらの諸条件を満足することはガスの種類も限られていることから困難であり、2種類以上のガスを混合してその特性を調整することが行われている。

しかしながら、これら2種以上の成分からなる混合冷媒においては、従来の常用されてきた単一成分の冷媒ガスと同様に一定の沸点を示す共沸冷媒は、その組合せ、組成共に限られており、多くは非共沸特性を示す。

これらの非共沸冷媒は、単一成分から成る冷媒や共沸冷媒と異なり、成分となるガス組成を選ぶことにより単独のガスの性質を組合せて中間的な望ましい特性を持たせることができるが、その反面、沸点と露点とが分離しているため液相と気相とが共存する

条件下ではガス相と液化した凝縮相との組成が異なり、凝縮過程に於いて一定温度・一定圧力で凝縮せず、冷凍システムの安定した運転が困難であった。

このような問題に対して、例えば特開昭61-83258号公報や特公平5-45877号公報記載のものにおいては、非共沸冷媒を用いた冷凍システムに於いて、非共沸混

- 5 合冷媒の蒸発圧力とこれに対応する飽和温度との関係に基づき、膨張弁を介して冷凍システム内の温度・圧力を制御すると共に、これらの制御条件が一定範囲を外れると警告手段を作動するようにし、特に後者においては、蒸発器から圧縮機に至る過程の低温の吸入冷媒と圧縮機から蒸発器にいたる高圧の冷媒との間で熱交換を行ことが記載されている。

- 10 すなわち、使用する成分冷媒の組合せが、低沸点のR-22と高沸点の冷媒 R-114 であって、それぞれ標準沸点が -40.8°C 及び 3.85°C であるため非共沸冷媒の特有の露点と沸点の差が大きく、このため圧縮機に於ける液相状態の冷媒吸入などの問題を生じるのであって、冷凍機システムの制御によってこのような状態となることを回避しているものである。

- 15 一方、特開平8-166172号公報記載のものに於いては、実施例に挙げられている冷媒成分は、いずれもフロロカーボンで、その標準沸点は、R-32: -51.7°C 、R-125: -48.5°C 、R-134a : -26.5°C であって、これらからなる非共沸混合冷媒は、当然のことながら常温よりも著しく低温度でなければ液化せず、このため、圧縮機、凝縮器、受液器、減圧器、蒸発器から構成し、凝縮器から受液器に流れる冷媒と蒸発器から圧縮機に流れる冷媒とを熱交換させる熱交換器を備えた冷凍システムとしている。

- 20 これらの冷媒に於いては、沸点の差が小さく、すなわち混合冷媒としての露点と沸点の差を小さくして、上記の問題を回避しているが、システム中における気相と液相との共存する状態に対しては、液化した非共沸冷媒のみを受液器によって分離して蒸発器に送っており、また、圧縮機に入る冷媒ガスに液体状態の冷媒が混入して液圧縮を生じるのを防止するため、サクシオン配管においても気液分離を行なっている。

- 25 しかしながら、このようなシステム構成は複雑であるばかりでなく、上述のように非共沸冷媒は気液共存状態で気相と液相の組成が異なるから、このような気液分離を行うシステム構成は、安定した定常状態に至る制御を却って困難にしている。

発明の開示

本発明は、非共沸冷媒を用いる冷凍機システムにおいて、
常温近傍の標準沸点を有する冷媒と -60°C 以下の低い標準沸点を有する冷媒との
組合せからなる非共沸冷媒を用い、

- 5 圧縮機、凝縮器、蒸発器、及び蒸発器から圧縮機に至る冷媒と凝縮器から蒸発器にいたる過程の冷媒との間で熱交換を行なう熱交換器により単段式冷凍機システムを構成し、

上記圧縮後の凝縮過程の圧力に於ける冷媒の露点が常温以上であり、

且つ、その圧力に於ける沸点が蒸発器から圧縮機に至る過程の低圧圧力における露

- 10 点以上の領域において動作せしめる、
ことを特徴とする冷凍機システムであり、

また、このシステムに適する冷媒として、常温近傍の標準沸点を有する冷媒と -60°C 以下の低い標準沸点を有する冷媒との組合せからなり、

圧縮後の凝縮過程の圧力に於ける冷媒の露点が常温以上であり、

- 15 且つ、その圧力に於ける沸点が蒸発器から圧縮機に至る過程の低圧圧力における露点以上であることを特徴とする超低温用非共沸混合冷媒である。

さらに、上記室温近傍の沸点を有する高沸点ガスがブタン又はイソブタンであり、
上記 -60°C 以下の低沸点ガスがエタン又はエチレンであり、これに R-14(パーフルオロメタン)を添加することにより、特性を向上した非共沸混合冷媒である。

- 20 ことを特徴とする、

また、上記高沸点ガスがブタンであり、低沸点ガスがエタンである混合ガスのブタン-エタン混合比が90/10~60/40の範囲にあり、この混合ガスに対する R-14(パーフルオロメタン)の添加量が0%を超え、9%以下とし、

- 25 上記高沸点ガスがブタンであり、低沸点ガスがエチレンである混合ガスのブタン-エチレン混合比が90/10~70/30の範囲にあり、この混合ガスに対する R-14(パーフルオロメタン)の添加量が0%を超え、0.7%以下とし、

上記高沸点ガスがイソブタンであり、低沸点ガスがエタンである混合ガスのイソブタン-エタン混合比が90/10~70/30の範囲にあり、この混合ガスに対する R-14(パーフルオロメタン)の添加量が0%を超え、15%以下とし、

さらに、上記高沸点ガスがイソブタンであり、低沸点ガスがエチレンである混合ガスのイソブタンーエチレン混合比が90/10~80/20の範囲にあり、この混合ガスに対する R-14(パーフルオロメタン)の添加量が0%を超え、10%以下として、特性を向上した超低温用非共沸混合冷媒である。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、塩素を含まない炭化水素系超低温用共沸冷媒を探索する過程で、
-60℃以下の超低温を実現する炭化水素系冷媒ガス、即ち標準沸点の極めて低い炭化水素に対して、標準沸点が高く、常温近傍の標準沸点を有すると共に蒸気圧の
10 低い炭化水素を組合せることにより、常温環境下で使用できる非共沸冷媒を実現することを試みた。

即ち、常温付近での圧縮過程によって凝縮可能であり、或いは上記のような蒸発器からの冷媒との熱交換による冷却によって凝縮可能であれば、非共沸冷媒に於いても
15 気液分離などの複雑な機構は不要であって構成を簡素化でき、また沸点と露点とが分離する非共沸冷媒固有の特性に起因する上記のような冷凍機運転の不安定は解消できることに着目した。

以下に非共沸冷媒の特性とその特性を利用するシステムについて説明する。

図20に、非共沸混合冷媒としてブタン及びエチレンを例にとって模式的に状態図を示す。

20 ブタン(沸点:-0.5℃)及びエチレン(沸点:-103.7℃)を例に採ると、概ね図のように露点と沸点を表す気相線と液相線とが上下に分かれる。

大気圧における状態図と共に、圧縮機から送り出されて凝縮過程にある高圧下での状態図と蒸発過程にある低圧下の状態図を示すと、それぞれ一点鎖線と破線で示すようにほぼ上下に平行に移動した関係になる。

25 ブタンとエチレンのように沸点が著しく異なる成分ガスの組合せによると、図のように高沸点から低沸点に向けて著しく傾斜した状態図となり、組成の僅かな変化により沸点や露点が大きく変わる特性が得られる。

図において、冷凍機の運転環境である常温温度域(R)の範囲をハッチで示したように35℃以下~20℃程度とすると、この温度条件下で運転可能な範囲は、高圧側液相

線がこの温度域より上方にあることが必要となる。同時に圧縮機に於いて液圧縮を起こさないためには低圧側気相線が圧縮機吸入時の冷媒の温度以下でなければならない。

- 5 図において前者の条件を満たす範囲は、35℃を通る水平線が高圧側液相線と交わる点A'を通る垂線が表すEO%以下の組成となり、後者は、その垂線と低圧側気相線の交わるA''より左の気相線以上の温度域で運転することが必要となる。

非共沸冷媒を使用して、単一(1ユニット)の圧縮機、凝縮機、及び蒸発器からなる単段式冷凍システムによって運転する場合、以上の条件を満たせば格別の制御条件や気液分離装置は必要でなく、簡単な構成で冷凍機システムを構成することができる。

- 10 しかしながら、これらの条件を満たす範囲は前者については図に見るとおり極めて狭く、また後者については常温の環境下では達成できない。

従って、これらの条件下を達成するため、特に後者の低圧側の気相線以上の温度範囲で運転することは、蒸発過程後の冷媒が低温度であることから困難であるため前述のように高圧側の冷媒と熱交換を行い、合わせて高圧側における凝縮を促進すること

- 15 が行なわれているのである。

本発明者らは、この熱交換の条件を非共沸冷媒の露点と沸点の異なる特性を利用することにより、欠点ともなっていたこれらの特性からくる問題点を解決できることを見出した。

- 20 図において、常温温度域以上の露点を有する冷媒の組成範囲は、冷媒に高沸点成分を含む場合比較的広いことが解る。従って、この範囲に於いて、冷凍機システムはシステムの系外、即ち常温の大気中に熱を放出することができる。

一方、システム系内においては、熱交換によって高圧側ガスを全て凝縮・液化し、同時に低圧側冷媒を全て気化できる条件が達成できれば良い。

- 25 即ち、上記した単段式冷凍機システムは、系外との熱の授受から見れば、システム系内に取り込まれた熱量を環境温度下にある凝縮機において汲み出せばよいのであって、一方達成可能な最低冷凍温度は凝縮過程で凝縮可能な冷媒の沸点によって定まり、また、高圧側冷媒の凝縮・液化と低圧側冷媒の蒸発・気化の条件が満たされれば、上記の目的とする単段式冷凍機システムが成立する。

従って、環境温度以上の露点を有する冷媒と共に、このような凝縮・液化と蒸発・気

化の条件が、これらの冷媒の間の熱交換によって達成できればこの問題を解消できることになる。

この条件を上記の非共沸冷媒の状態図から見ると、高圧側液相線が低圧側気相線よりも上にあればよいことが解る。

- 5 即ち、図において高圧側気相線が常温以上であるエチレンE%の組成の冷媒と温度との関係を見ると、点Eを通る垂線とそれぞれの圧力下にある冷媒の気・液相線との交点は、上からA, B, C, Dとなるが、A点が大気温度以上であり、B点がC点以上であれば上記の条件は達成可能であることが解る。また、熱損失を無視すれば、D点が達成可能な最低温度となる。

- 10 無論、これらのシステムが成立するためには、理想条件からの損失を考慮する必要があり、またシステム系外との熱収支との関係を挙げていないが、凝縮機における潜熱による熱放出量が十分に大きく、かつ、B点とC点の間の間隔が大きくかつ十分な量の熱量移動ができることが必要であり、この熱量は高沸点冷媒に富む成分組成で決まるから、目的とする冷凍温度を達成するためには、これらの条件と合わせて最適な範囲を決める必要がある。

これら非共沸冷媒の特性は、十分に解明されていないため、定量的な関係は定められず、具体的な条件を定めるための利用可能なデータも乏しいが、実用化に際しては下記のように個々の冷媒の特性から経験的・実験的に定めればよい。

- 20 このようなシステムに利用可能な、標準沸点が室温近傍にある高沸点ガスとして、ブタン、イソブタン、各種ブテン(C_4H_8)類の異性体、エチルアセチレン(C_4H_6)、R-134a(CH_2FCF_3)などが挙げられ、また本発明の目指す超低温度を実現する低沸点ガスとして、エタン、エチレン、或いは塩素を含まないフロロカーボンの R-14(パーフルオロメタン)などが挙げられる。

- 25 これらの混合ガスにより超低温度を実現するには、そのガス組成は低沸点ガスを相当量含有する必要があるが、このため凝縮過程の圧力は相当に高くなるが、上記の通り非共沸冷媒の特徴として広い温度範囲・圧力範囲にわたって気相と液相とが共存するため、蒸発過程を経た後に高沸点成分に富んだ液相が相当量残存することを利用して、この液相による潜熱によって圧縮機からの高圧冷媒を冷却することにより、圧縮機の

実用能力である 15 気圧(最大 20 気圧)以下の範囲での凝縮過程を促進させ、単段式冷凍機システムによる運転が可能となる。

以下に本発明に適した冷媒ガスの例とこれらの冷媒としての特性を挙げる。

5 表-1: 各種の高沸点及び低沸点ガスの物理的特性

	化学式	沸点 (°C、1 atm)	臨界温度 (°C)	蒸気圧 (MPa)
ブタン	C ₄ H ₁₀	-0.5	153.2	0.11 (21°C)
イソブタン	C ₄ H ₁₀	-11.7	135.0	0.22 (21°C)
1-ブテン	1-C ₄ H ₈	-6.26	146	0.17 (21°C)
シス-2-ブテン	Cis-2-C ₄ H ₈	3.72	155	0.1 (21°C)
トランス-2-ブテン	Trans-2-C ₄ H ₈	0.89	155	0.1 (21°C)
イソブテン	i-C ₄ H ₈	-6.9	145	0.17 (21°C)
エチルアセチレン	(C ₄ H ₆)	8.1	191	0.05 (21°C)
R-134a	CH ₂ FCF ₃	-26.1	101.2	0.58 (21°C)
エチレン	C ₂ H ₄	-103.7	9.2	5.2 (9.9°C)
エタン	C ₂ H ₆	-88.65	32.2	3.8 (21°C)
R-14	CF ₄	-128	-46	3.69 (21°C)

本発明の非共沸冷媒における高沸点ガス成分として、上記のブタン及びイソブタンはいずれも燃料などとして広く用いられている炭化水素であるが、上記の通り沸点が-0.5°C及び-11.7°Cであって常温近傍にあり、しかも蒸気圧が極めて低いため比較的10 較的低圧で液化可能である。ブテン類及びエチルアセチレン、R-134aも同様の特性を有している。

また、超低温度を実現する低沸点成分として、上記の表中のエタン、エチレン及びこれらからなる混合冷媒に添加する成分として R-14 はいずれも標準沸点が-60°C以下であり、超低温度を達成する上で有効であるが、臨界温度が低く、蒸気圧も高いため15 常温環境下では凝縮困難であり、特に R-14 は単独では単段式冷凍システムでは使用できないが、蒸気圧の低い上記高沸点成分と組合せることにより、液化凝縮温度を上げると共に蒸気圧を低下させ、圧縮機から蒸発器に向かう高温・高圧の冷媒を蒸発器から圧縮機に至る低温度の冷媒と熱交換させて冷却することにより、常用されている圧縮機能力範囲である15気圧以下、最大20気圧(1.5~2.0MPa)の範囲で凝

縮・液化させて冷凍システムを稼動することができる。

これらの熱交換による熱エネルギーの交換は、あくまで冷凍機システム内の熱のやり取りに過ぎないから、冷凍システム全体を稼動するには、系内の熱を常温の外部環境に効果的に放出することが必要であり、本発明に於いては蒸気圧の低い高沸点成分に富む冷媒の潜熱を凝縮器から放出することによって系の冷凍力を保持している。

5 従って、上記の高沸点成分が常温環境で液化すること、及び冷凍システムを維持するに十分な潜熱を放出するための冷媒充填量、凝縮器能力が必要である。

図1に、本発明の実施例に用いた冷凍機システムの概要を示す。

図において、1は圧縮機であり、圧縮機から吐出された冷媒ガスは往路配管10によって凝縮器2及び熱交換器50を経て、絞り弁(キャピラリーチューブ)6で減圧されて冷凍庫8内の蒸発器7において気化し、冷凍庫内を冷却する。蒸発器からの戻りガスは戻り配管12により熱交換器50で往路の冷媒を冷却した後、圧縮機に戻る。

10

非共沸冷媒を使用する冷凍システムにおいては、蒸発器に於いて減圧された状態の冷媒の組成は、圧力低下に伴って低沸点成分に富む気相と高沸点成分に富む凝縮した液相とからなり、いわゆる湿潤なガスとして圧縮機吸入側に送られるが、この凝縮した液体の吸入は圧縮機に対して好ましくないため、上記の先行技術に於いては、この戻り冷媒に凝縮相を伴わない条件で運転し、或いはアキュムレータにより気液分離されていたのである。

15

本発明に於いては、従来は冷凍機の運転上トラブルの原因ともなっていた、これらの非共沸冷媒の特徴を逆に活用するものであり、戻り冷媒と高压側冷媒との熱交換に於いて、戻り冷媒の凝縮液相の潜熱により高压側のガスを全量凝縮させ、一方戻り冷媒の液相を全て気化することによって、システムを巡る冷媒ガス組成を初期設定値に維持して安定した操業条件を実現するものである。

20

熱交換器の機能はこのため重要であるが、その形式そのものはどのような構造でも格別かまわないが、ただしその熱交換能は大きい必要がある。

25

本発明に於いて使用した熱交換器は、図2に示す構造のもので、圧縮機からの往路管10と蒸発器からの戻り管12とをロウ付け15して成るが、上記の本発明における熱交換条件を満たすため、熱交換器全長Lは3mとした。

この熱交換器の動作条件及び結果を以下に示す。

実験に使用した冷凍機システムは、次のとおりである。

冷凍機機種：ダンフォース社製機種名SC-15CNX、容量：213リットル

絞り弁としてキャピラリチューブ使用

実験1は、エチレンを15%混合したブタン-エチレン混合非共沸冷媒250gを充填し、

- 5 実験2は、これにさらにR-14(フルオロメタン)を10g(4%)を加えて運転した。

測定点は、図2において下記のとおり。

温度はいずれも配管温度であり、圧力はゲージ圧である。

低压側入口：A、高压側出口：B、

低压側出口：E、高压側入口：F

10

表—2 熱交換器における温度分布（室温：30℃）

実験 NO	庫内温 度(℃)	高压側圧力 (Mpa)	低压側圧力 (MPa)	低压側入 口(℃)	低压側出 口(℃)	高压側入 口(℃)	高压側出 口(℃)
1	-74.6	0.9	0.02	-49.5	9.2	29.4	-38.8
2	-81.8	1.5	0.02	-38.0	12.2	27.8	-31.6

- 15 表2のデータに於いて高压側入口温度が室温以下となっているのは、熱交換器器壁温度を測定しているため、熱交換する相手側の温度に影響されたのものであって、実際の温度は此れよりも若干高く、室温以上である。高压側出口に於ける温度も同様であって、測定温度よりもさらに低温度となり、また低压側においても同様の温度差が生じている。

- 20 これによって圧縮機吸入側の戻りガスは略室温程度となり、一方蒸発器に向かう高压側の冷媒はその圧力下で沸点以下であるから、上記の条件を満たすことが解る。

さらに、以下の表—3及び4に、ブタン-エチレン混合比：90/10、及びブタン-エチレン混合比：85/15の冷媒にそれぞれR-14を0～3.85%の範囲で添加した場合の熱交換器において達成できた高压側及び低压側の冷媒の圧力及び温度の関係について示す。

実験に使用した冷凍機システムは、上記(1)と同一条件である。

表-3 ブタン-エチレン混合比90/10における熱交換条件 (室温:30°C)

R-14 (%)	庫内温度(°C)	高圧側圧力 (MPa)	低圧側圧力 (Mpa)	低圧側入口(°C)	低圧側出口(°C)	高圧側入口(°C)	高圧側出口(°C)
0	-66.7	0.8	0.010	-41.0	15.0	28.0	-36.0
1.96	-70.2	1.45	0.010	-42.0	10.0	26.0	-37.4
3.8	-71.6	1.75	0.025	-37.0	9.0	26.0	-31.9

5 表-4 ブタン-エチレン混合比85/15における熱交換条件 (室温:30°C)

R-14 (%)	庫内温度(°C)	高圧側圧力 (Mpa)	低圧側圧力 (Mpa)	低圧側入口(°C)	低圧側出口(°C)	高圧側入口(°C)	高圧側出口(°C)
0	-74.5	0.8	0.025	-51.6	8.3	31.0	-45.2
1.96	-80.6	1.20	0.010	-44.5	15.0	27.0	-39.4
3.85	-83.9	1.70	0.020	-44.1	12.0	26.3	-38.4

(1) ブタン-エタン系、及びブタン-エタン系混合ガスに R-14 を添加した非共沸冷媒の特性確認

実験 1

10 図 1 に示す冷凍機システムを用い、実機運転により基礎データとしてブタン、エタン混合ガスの冷媒としての特性を確認した。

その結果を表-5及び図3に示す。

表-5:ブタン-エタン混合ガスの特性 (充填量:250g)

エタン(%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
10	5.0	0.13	-54.0
20	8.0	0.2	-58.5
30	10.0	0.55	-61.5
40	17.5	1.1	-52.5
50	23.0	0.5	-69.0

注：圧力値は、大気圧との差圧（ゲージ圧）で、以下の実機運転データも同様である。

図3のグラフからエタン濃度20～30%付近を頂点として庫内温度－60℃付近を達成するごく緩やかなピークがあるが、一方、高圧側即ち圧縮機側の圧力はエタン添加量の増加と共に上昇し、エタン含有量30%を越えると急激に上昇することが判る。

超低温用冷凍機としては、－60℃以下の庫内温度達成と、さらに－80℃以下を目指す。エタン20～30%近傍で－60℃付近になるもののその前後を含めてほぼフラットであり、エタン10%以下及び30%以上に向けて緩やかに効果が低下するが、なお－55℃近傍にある。また、エタン添加量は40%を越える付近から再び庫内温度は低下するが、高圧側圧力も急激に上昇するため好ましくない。

そこで、これら庫内温度が－60℃付近を保ち、さらにほぼフラットとなる領域での冷媒特性を向上するため、ブタン－エタン系冷媒ガスの成分をこれらの範囲に相当するエタン：10、20、30及び40%、即ち混合比90／10、80／20、70／30、及び60／40のそれぞれの範囲においてR－14ガスを添加して、その添加量に対する特性変化を確認した結果を次に示す。

実験条件は、上記と同様であり、その結果を、それぞれ表—6、7、8、9及び図4、5、6、7に示す。

実験－2

ブタン－エタン混合比が90／10の混合ガス合計250gに R-14 を5g刻みで添加してその添加の効果を確認した。

表－6：ブタン－エタン混合比：90／10における R-14 添加の効果

R-14 (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	5.0	0.13	－54.0
1.96	10.0	0.007	－55.0
3.85	12.5	0	－55.0
5.66	15.0	0.1	－55.0
7.41	18.0	0.2	－55.0
9.1	23.0	0.4	－53.0

表6のデータをプロットした図4のグラフによると、R-14:0%で-50℃台の庫内温度で、それ以後R-14を添加してもほとんど変化は無く、むしろ7%近傍から庫内温度が上昇する傾向が見られる。一方、高圧側圧力は、それにも拘わらず急激に上昇し、ほぼR-14添加量9%付近で実用限界に達する。

5 実験-3

ブタン-エタン混合比が80/20の混合ガス合計250gに R-14 を5g刻みで添加してその添加の効果を確認した。

表-7:ブタン-エタン混合比:80/20における R-14 添加の効果

R-14 (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	8.0	0.2	-58.5
1.96	11.0	0.25	-64.2
3.85	16.0	0.3	-71.2
5.66	18.0	0.35	-73.2
7.41	22.0	0.55	-73.4
9.1	22.2	1.1	-86.9
10.7			

10

表7のデータをプロットした図5のグラフによると、R-14:1%以下の添加で庫内温度-60℃以下が達成され、その添加量増加とともに庫内温度の低下効果が得られている。特に、R-14:8%近傍から庫内温度低下が著しく、-80℃以下となるが、高圧側及び低圧側の圧力が共に上昇し、R-14:9%付近でほぼ実用限界となる。

15 実験-4

ブタン-エタン混合比が70/30の混合ガス合計250gに R-14 を5g刻みで添加してその添加の効果を確認した。

20

表-8:ブタン-エタン混合比:70/30における R-14 添加の効果

R-14 (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	10.0	0.55	-61.5
1.96	13.0	0.7	-65.1
3.85	14.0	0.7	-70.0
5.66	15.5	0.7	-77.2
7.41	17.0	0.8	-82.3
9.1	20.0	1.0	-85.0
10.7	20.0	1.0	-85.0

表8のデータをプロットした図6のグラフによると、R-14:0%で-60°C以下となっているが、R-14量の増加と共に庫内温度の低下効果が得られている。高圧側及び低圧側の圧力はR-14添加量の増加と共に上昇しており、R-14:9~10%で庫内温度-85°C以下が得られるが、低圧側圧力も1.0となり、ほぼその実用限界となる。

実験-5

ブタン-エタン混合比が60/40の混合ガス合計250gに R-14 を5g刻みで添加してその添加の効果を確認した。

表-9:ブタン-エタン混合比:60/40における R-14 添加の効果

R-14 (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	17.5	1.1	-52.5
1.96	19.0	1.2	-56.4
3.85	21.0	1.4	-59.8
5.66	21.5	1.5	-62.3
7.41	24.0	1.5	-67.2
9.1	—	—	—
10.7	—	—	—

表9のデータをプロットした図7のグラフによると、庫内温度は、R-14の添加量が4%以上で-60°Cを達成するが、それ以降、R-14の添加量の増加に対する庫内温度低下は極く緩やかで、効果に乏しい。

他方、高圧側、低圧側ともに圧力は上昇し、特に低圧側圧力は、R-14の無添加時から実用限界付近にある。

以上から、本発明の目指す冷媒の特性は、ブタン-エタン系混合成分のエタン含有量10%を越え40%未満、即ち混合比90/10を越え60/40未満の領域であつて、R-14:0%を超え、9%以下の範囲で達成できることが判る。

そして、この範囲においてこれら3成分系非共沸混合冷媒は、高圧側圧力、低圧側圧力及び庫内温度ともに広い範囲にわたって安定した条件を維持することができた。

(2)ブタン-エチレン及びブタン-エチレン系混合ガスとR-14 添加による非共沸冷媒の特性確認

エチレンは沸点が極めて低く、超低温用冷媒として好適な特性を有しているが、蒸気圧が極めて高く、室温で作動する冷凍機システムでは取り扱いえない(表1参照)。

そこで、先に示したブタンを加えてこれらのガスを混合した冷媒ガスの特性を確認し、室温で作動する冷凍機システムの冷媒として使用可能な範囲を探索し、更にこれにR-14(パーフルオロメタン)を加えて超低温用冷媒としての特性を向上することによって、複雑な2元系冷凍機システムを使用することなく、本発明者らの目指す、室温で動作する冷凍機システムによって-60°Cを超え、-80°C以下の超低温度の庫内温度を実現する混合冷媒の特性及び組成範囲を確認した。

冷凍機システムなど、運転条件は上記と同じである。

実験-1:ブタン、エチレン混合ガスの冷媒としての特性確認

図1に示す冷凍機システムを用い、実機運転により基礎データとしてブタン、エチレン混合ガスの冷媒としての特性を確認した。

その結果を表10及び図8に示す。

表—10:ブタン—エチレン混合ガスの特性 (充填量:250g)

エチレン (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
5	5.0	0.2	-53.0
10	8.2	0.3	-70.6
15	7.5	0.2	-77.5
20	10.0	0.6	-71.5
30	12.0	0.4	-81.2
35	エチレン35未満で高圧側圧力 25 以上となり、実験打ち切り		

表—10の結果をプロットした図8のグラフからエチレン濃度の増加に従って冷凍庫庫内温度が著しく低下するが、それにつれて圧縮機側の圧力も上昇することが判る。

5 超低温用冷凍機としては、-60°C以下の庫内温度を容易に達成し、さらに-80°C以下を実現することを目指す。エチレン6%以上の領域で-60°C以下の庫内温度を達成できるものの、それ以上の濃度においても-70°Cを超えるとほぼフラットとなる傾向があり、30%近傍で再び-70°Cを越える庫内温度に達しているが、30%を越えると実機運転では不安定になり、35%以上での確認はできなかった。

10 そこで、これら庫内温度が-60°C以下となり、さらにほぼフラットとなる領域での冷媒特性を向上するため、ブタン—エチレン系冷媒ガスの成分をこれらの範囲に相当するエチレン:10、15、20、30%、即ちブタン—エチレン混合比:90/10、85/15、80/20、70/30のそれぞれの範囲にある合計250gの混合ガスに、R-14ガス5~20gを添加して、その添加量に対する特性変化を確認した。なお、ブタン—エチレン混合比:95/5の混合ガスにR-14を添加する実験は、R-14:1.96%において庫内温度が、-60°C以下に低下せず、所期の効果が見込めなため実験を打ち切った。

実験条件は、上記と同様であり、その結果を、それぞれ表—11、12、13、14、及び図9、10、11、12に示す。

実験—2

20 ブタン—エチレン混合比が90/10の混合ガス合計250gに R-14 を5g刻みで添加してその添加の効果を確認した。

表-11:ブタン-エチレン混合比:90/10における R-14 添加の効果

R-14 (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	8.2	0.3	-70.6
1.96	13.0	0.1	-80.5
3.85	18.0	0.3	-80.8
5.66	21.5	0.5	-81.3
7.41	24.2	0.7	-82.1

5 表-11のデータをプロットした図9のグラフによると、R-14:0%で-60°Cの庫内温度を達成しているが、R-14:2%付近で-80°C以下となり、R-14の添加効果が顕著であることが判る。

但し、その効果はほぼR-14:5.0%程度で飽和しており、一方高圧側圧力が急激に上昇する傾向があり、7.4%程度で実用限界付近に達して、実機運転ではそれ以上の安定な運転は困難となった。

実験-3

10 ブタン-エチレン混合比が85/15の混合ガス合計250gに R-14 を5g刻みで添加してその添加の効果を確認した。

表-12:ブタン-エチレン混合比:85/15における R-14 添加の効果

R-14 (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	7.5	0.2	-77.5
1.96	13.0	0.2	-81.6
3.85	16.0	0.2	-84.0
5.66	18.0	0.3	-85.2
7.41	23.5	0.5	-86.2

15 表-12のデータをプロットした図10のグラフによると、R-14 濃度増加により、庫内温度の低下効果が得られるが、4%前後から温度低下効果は緩やかとなり、上記同様にR-14:7.4%程近傍で高圧側圧力の上昇が著しくなって、実機運転に困難を来した。

実験-4

ブタン-エチレン混合比が80/20の混合ガス合計250gに R-14 を5g刻みで添加してその添加の効果を確認した。

表-13:ブタン-エチレン混合比:80/20における R-14 添加の効果

R-14 (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	10.0	0.6	-71.5
1.96	11.5	0.5	-78.0
3.85	15.0	0.3	-86.0
5.66	16.5	0.4	-86.8
7.41	19.8	0.5	-86.0

5

表-13 のデータをプロットした図11のグラフによると、R-14量の増加により庫内温度の低下効果が得られているが、R-14の増加による効果は6.0%近傍でピークとなり、それより緩やかに効果が低下する傾向がある。

同時に、高圧側圧力の上昇があり、7.4%以上での実機運転による効果は期待できない。

10

実験-5

ブタン-エチレン混合比が70/30の混合ガス合計250gに R-14 を5g刻みで添加してその添加の効果を確認した。

15

表-14:ブタン-エチレン混合比:70/30における R-14 添加の効果

R-14 (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	12.0	0.4	-81.2
1.96	18.0	1.50	-76.0
3.85	21.0	1.6	-76.3
5.66	25.0	2.0	-76.0
7.41	27.5	4.0	-74.0

表-14のデータをプロットした図12のグラフによると、庫内温度は、R-14添加と共に逆に上昇し、所期の効果が得られない。一方、高圧側圧力はR-14の濃度と共に急上昇し、R-14:6%近傍で実機運転上の実用限界に近くなる。

また、低圧側のゲージ圧も大きく、R-14:1%強で実用限界となり、冷媒としての効果は期待できない。

以上から、本発明の目指す冷媒の特性は、ブタン-エチレン系混合成分のブタン10以上~30%以下、R-14:0%を越え、7.5%以下において達成できることが判る。

そして、この範囲においてこれら3成分系非共沸混合冷媒は、高圧側圧力、低圧側圧力及び庫内温度ともに広い範囲にわたって安定した条件を維持することができる。

(3) イソブタン-エタン及びイソブタン-エタン系混合ガスと R-14 添加による非共沸冷媒の特性確認

ブタンに替えて異性体であるイソブタンを用いても、上記の表1のデータの通り、その物理的性質は略同様であるから、同様の特性を有する非共沸冷媒を得ることができる。

冷凍機システムの構成は上記の(1)、(2)と変わらないが、冷凍機としてダンフォース 社製:NLE6F、製品名:FB-75を使用した。冷媒ガス充填量が100g~125gと半減しており、容量が小さいため冷凍庫内温度など冷凍能力が若干劣る結果が得られた。

表-15: イソブタン-エタン混合ガスの特性 (充填量:100g)

エタン(%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
10	6.5	0.3	-47.0
30	13.5	1.0	-54.0
40	23.0	0.3	-68.0

表-16: イソブタン-エタン混合比90/10における R-14 添加の効果(充填量: 100g
~130g)

R-14(%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	6.5	0.3	-47
4	11.0	0.0	-62.5
13	18.0	0.2	-65.4
23	25.0	0.7	-70.5

表-17: イソブタン-エタン混合比 70/30における R-14 添加の効果 (充填量: 10

5 0g~130g)

R-14(%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	13.5	1.0	-54.0
4	19.0	1.2	-63.0
13	24.0	1.2	-75.2
23	—	—	—

表-15~17のデータをプロットした図13~15によると、ブタン-エタン混合冷媒の特性と比較して上記したように容量の小さいことにより庫内温度が若干高く表れるほか、システム内の圧力も高圧側、低圧側ともに若干高くなる傾向があるが、その冷媒として

10 の特性はほぼ共通することが解る。

これらのデータから、ブタン-エタン混合ガスの場合と同様、イソブタンとエタンとの混合比は、90/10から徐々に効果が現れるが、エタン40%で高圧側圧力の略実用限界となる。

また、イソブタン-エタン混合ガスの混合比90/10~70/30に於いて、R-14の
15 添加による効果は、微量に於いても効果があるが、高圧圧力がそれに伴って急激に上昇し、特にエタン濃度の増加と連動する傾向があるため、イソブタン-エタン70/30が略限界であり、またR-14添加量も略15%で実用限界となる。

(4) イソブタン-エチレン及びイソブタン-エチレン系混合ガスと R-14 添加による非共

20 沸冷媒の特性確認

冷凍機システムの構成は(1)～(3)と変わらないが、イソブタン-エチレン混合ガスの特性確認には冷凍機としてユニダット社製:GL-99EJ、製品名:F-14L(冷媒充填量:120g～160g):を用い、

その他の実験では、ダンフォース社製:NLE6F、製品名:FB-75を使用した。冷媒

- 5 充填量が100g～125gと半減しており、容量が小さいため冷凍庫内温度など冷凍能力が若干劣る結果が得られた。

表-18:イソブタン-エチレン混合ガスの特性 (充填量:120g～140g)

エチレン (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	3.75	0.07	-28.8
14.3	12.3	0	-68.3
17.2	12.0	0.1	-72.0
20.0	11.0	0.2	-73.2
22.6	10.5	0.4	-73.8
25.0	12～10.8	0.4～0.6	-73.9

注:エチレン:25%で圧力ゲージが安定せず。

10

表-19:イソブタン-エチレン混合比90/10における R-14 添加の効果(充填量:100g～130g)

R-14 (%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	10.5	0.3	-62.8
5	12.5	0.1	-70.5
9	16.5	0.2	-66.3
13	18.5	0.1	-66.0

15

表—20: イソブタン—エチレン混合比80/20における R-14 添加の効果(充填量: 10
0g~130g)

R-14(%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	9. 5	0. 1	-68. 8
5	14. 0	0. 1	-79. 9
9	17. 0	0. 1	-86. 4
13	25. 0	0. 05	-78. 0

表—21: イソブタン—エチレン混合比70/30における R-14 添加の効果(充填量: 10
0g~130g)

R-14(%)	高圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	低圧側圧力 (MPa × 10 ⁻¹)	庫内温度 (°C)
0	10. 0	0. 12	-68. 3
5	14. 5	0. 14	-77. 1
9	18. 5	0. 15	-85. 6
13	27. 0	0. 06	-78. 2

表—18~21のデータを図16~19にプロットして示す、

図—16によれば、冷媒充填量が半減するなど容量が小さいため、ブタン—エチレン混合ガスの特性に比較して庫内温度が若干高いなどの相違が見られるほか、エチレンの比率が増すと蒸気圧が高いというその特性の影響が現れて高圧側の圧力が急激に高まり、低圧側も含めて圧力が安定しないという傾向があり、それがより低濃度で表れる。

この理由については、(3)の実験の場合と同様に冷凍機の容量が小さいことに起因すると考えられ、冷媒の基本的な特性としては、ブタン—エチレン混合ガスと同様の特性であることが解る。

また、図17~19によると、ブタン—エチレン混合ガスをベースにした場合と比較して、庫内温度が若干高いと共に、圧力が高圧側、低圧側ともに高く表れ、特に庫内温度と関係の深い低圧側の圧力が高い傾向があるが、(3)の場合と同様に冷凍機容量の小さいことを考慮すると冷媒ガスの特性として、ブタン—エチレン系混合冷媒と同様に扱えることが解る。

これらのデータから、ブタン-エチレン混合ガスの場合と同様、イソブタンとエチレンとの超低温用冷媒としての特性は、混合比90/10から評価できるが、エチレン20%近傍で圧力条件が不安定となり、冷凍機容量による面もあるが略実用限界となる。

- また、イソブタン-エチレン混合ガスの混合比90/10~80/20に於いて、R-14の添加による効果は、微量に於いても効果があるが、高圧圧力がそれに伴って上昇するのに対して庫内温度は左程低下せず、10%近傍で略飽和する。

- 5 以上の実験例から明らかなように、室温近傍の沸点を有する蒸気圧の低いガスと超低温を達成する上で必要な低沸点ガスとの組合せからなる非共沸冷媒により、常温環境下で単段式冷凍機システムにより、-40℃、特に-60℃以下の超低温を実現できる。

- 10 この非共沸冷媒により目的とする超低温度を実現するためには、冷凍機システムとして冷媒の非共沸特性を利用することが必要であって、圧縮後の冷媒ガスの高沸点ガスリッチのガス成分の凝縮機における凝縮による系外への熱の排出と共に、凝縮機における排熱後の冷媒ガスと蒸発器からの冷媒との熱交換による、高沸点ガスリッチの液相成分の蒸発熱による高圧冷媒ガスの冷却により低沸点成分ガスの凝縮を伴う系内の熱交換を行うのである。

- 15 即ち、本発明は、これらの熱交換システムと非共沸冷媒の特性との組合せからなる非共沸冷媒の冷凍能力を最大限に発揮する冷凍システムであり、そのシステムに好適な冷媒である。そして、これらのガスの性質及び実験に於いて観察された挙動からみて、それぞれ高沸点ガス及び低沸点ガスの2以上を組合せても同様に適用可能な領域があることが明らかである。

- 25 本発明において採用可能な冷媒としてこれらの実験例以外にも、表-1に挙げた1-ブテンとエチレンの混合冷媒においても、1-ブテン70部、エチレン30部の混合冷媒によって、-74.5℃(高圧側圧力:1.2MPa、低圧側圧力:0.1MPa、それぞれゲージ圧、以下同じ。)の庫内温度が達成され、さらにR-14をそれぞれ5、10部加えて、それぞれ-77℃(高圧側圧力:1.4MPa、低圧側圧力:0.13MPa)、-88℃(高圧側圧力:2.0MPa、低圧側圧力:0.17MPa)の庫内温度が達成された。

その他、表-1に挙げたブテン類及びエチルアセチレン、R-134aもその性質から同様に適用可能であって、また、これらの例に限らず同様の高沸点、低蒸気圧特性を

有する物質と低沸点物質との組合せであれば、本発明の適用が可能である。

産業上の利用性

- 5 本発明は、以上のとおり簡単な構成からなる冷凍機システムにおいて、長期間にわたって安定した操業が可能であり、又、メンテナンス上もその簡単な構造、安価な素材を使用していることから低コストで且つ冷凍機の温度条件に大きな変動をきたすことなく、整備・維持作業が可能である。

- 10 本発明の超低温度用非共沸混合冷媒は、安価なガス成分により -60°C 以下の超低温度を容易に達成することができ、特に -80°C 以下の超低温度を安定して維持できることから従来からの食品類はもとより、生体組織、特に移植用や組織培養に用いる貴重な生体組織の長期保存にも広く用いることができるものであり、これらバイオ産業の要請に応じてこれらの産業の発展に寄与するものである。

- 15 また、炭化水素系冷媒と組合わせてフロロカーบอนを冷媒として使用することにより、効果的に冷凍能力を向上できると共にフロン使用量を極く少量にすることが可能となり、グリーンハウス効果などの環境破壊に対する効果も極めて少ない。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の冷凍システムの概念図である。

- 20 図2は、本発明に使用した熱交換器例を示す。これらの図において、1 圧縮機、2 凝縮器(コンデンサー)、6 絞り弁(キャピラリ-)、7 蒸発器(エバポレータ)、8 冷凍庫、10 圧縮ガス往路管、12 戻りガス管、50 熱交換器、15 接合部(口ウ付け)である。

図3は、ブタン-エタン混合ガスの特性、

図4は、ブタン-エタン:90/10混合ガス+R14の特性、

- 25 図5は、ブタン-エタン:80/20混合ガス+R14の特性、

図6は、ブタン-エタン:70/30混合ガス+R14の特性、

図7は、ブタン-エタン:60/40混合ガス+R14の特性、

図8は、ブタン-エチレン混合ガスの特性、

図9は、ブタン-エチレン:90/10混合ガス+R-14の特性、

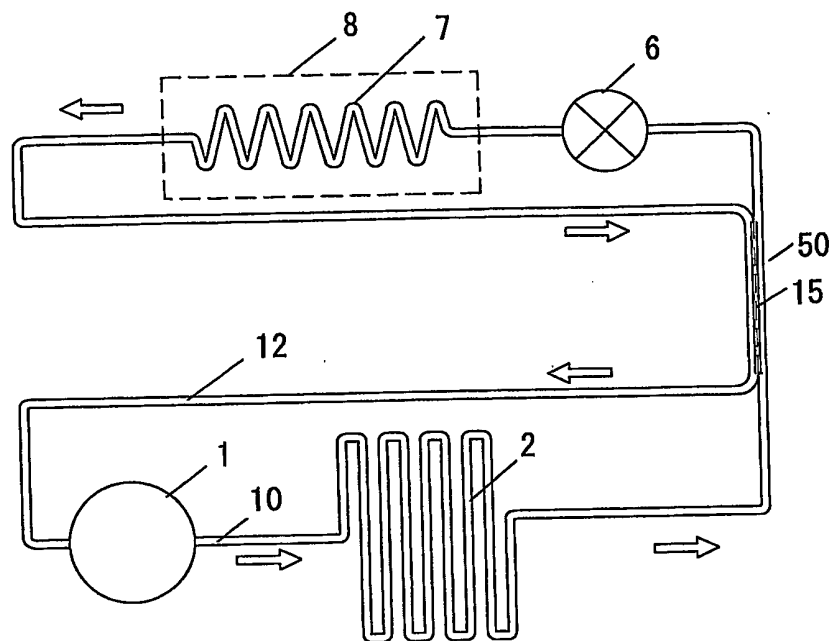
- 図10は、ブタン-エチレン:85/15混合ガス+R-14 の特性、
図11は、ブタン-エチレン:80/20混合ガス+R-14 の特性、
図12は、ブタン-エチレン:70/30混合ガス+R-14 の特性、
図13は、イソブタン-エタン混合ガスの特性、
5 図14は、イソブタン-エタン:90/10混合ガス+R-14 の特性、
図15は、イソブタン-エタン:70/30混合ガス+R-14 の特性、
図16、イソブタン-エチレン混合ガスの特性、
図17、イソブタン-エチレン:90/10混合ガス+R-14 の特性、
図18、イソブタン-エチレン:80/20混合ガス+R-14 の特性、
10 図19、イソブタン-エチレン:70/30混合ガス+R-14 の特性、
図20、非共沸冷媒(ブタン-エチレン)の気・液相状態(模式図)をそれぞれ示す。

請 求 の 範 囲

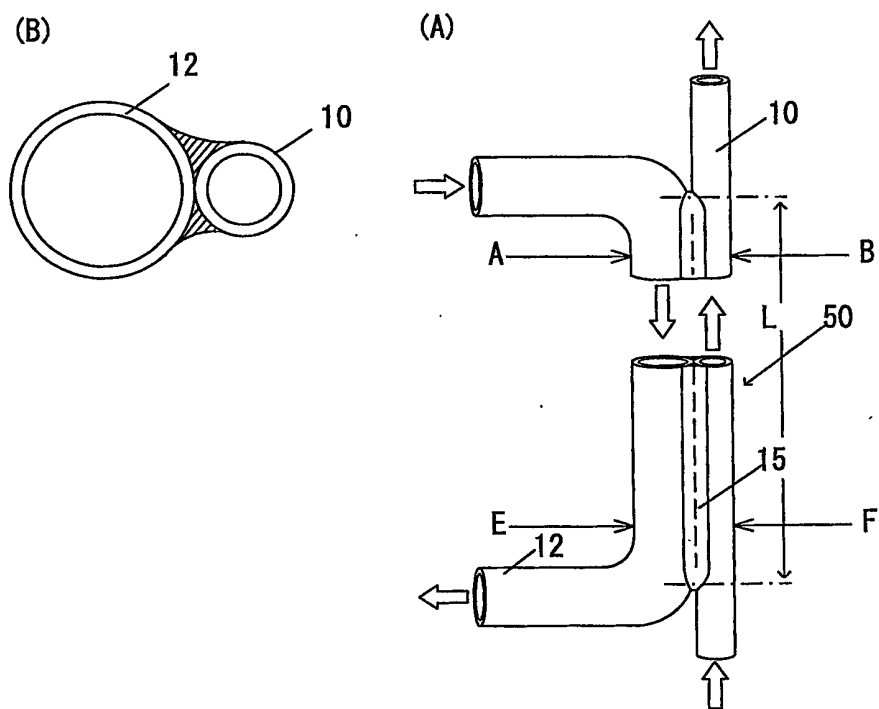
1. 非共沸冷媒を用いる冷凍機システムにおいて、
常温近傍の標準沸点を有する冷媒と -60°C 以下の低い標準沸点を有する冷媒との
組合せからなる非共沸冷媒を用い、
- 5 圧縮機、凝縮器、蒸発器、及び蒸発器から圧縮機に至る冷媒と凝縮器から蒸発器にい
たる過程の冷媒との間で熱交換を行なう熱交換器により単段式冷凍機システムを構成
し、
上記圧縮後の凝縮過程の圧力に於ける冷媒の露点が常温以上であり、
且つ、その圧力に於ける沸点が蒸発器から圧縮機に至る過程の低圧圧力における露
点以上の領域において動作せしめる、
- 10 ことを特徴とする冷凍機システム。
2. 圧縮機、凝縮器、蒸発器、及び蒸発器から圧縮機に至る冷媒と凝縮器から蒸発器
にいたる過程の冷媒との間で熱交換を行なう熱交換器により構成される単段式冷凍機
システムに使用する非共沸冷媒であって、
- 15 常温近傍の標準沸点を有する冷媒と -60°C 以下の低い標準沸点を有する冷媒との
組合せからなり、
圧縮後の凝縮過程の圧力に於ける冷媒の露点が常温以上であり、
且つ、その圧力に於ける沸点が蒸発器から圧縮機に至る過程の低圧圧力における露
点以上であることを特徴とする非共沸混合冷媒。
- 20 3. 上記室温近傍の沸点を有する高沸点ガスがブタン、イソブタン、各種ブテン類、R1
34a及びエチルアセチレンから選択した1種以上であり、
上記 -60°C 以下の低沸点ガスがエタン、エチレン及びR-14から選択した一種以上
であることを特徴とする、
請求項2記載の超低温用非共沸混合冷媒。
- 25 4. 上記室温近傍の沸点を有する高沸点ガスがブタン又はイソブタンであり、上記 -60°C
以下の低沸点ガスがエタン又はエチレンであって、これらの混合ガスにR-14(パー
フルオロメタン)を添加することにより、特性を向上したことを特徴とする、請求項3記
載の超低温用非共沸混合冷媒。

5. 上記高沸点ガスがブタンであり、低沸点ガスがエタンである混合ガスのブタン－エタン混合比が90/10～60/40の範囲にあり、この混合ガスに対する R-14(パーフルオロメタン)の添加量が0%を超え、9%以下であることを特徴とする請求項4記載の超低温用非共沸混合冷媒。
- 5 6. 上記高沸点ガスがブタンであり、低沸点ガスがエチレンである混合ガスのブタン－エチレン混合比が90/10～70/30の範囲にあり、この混合ガスに対する R-14(パーフルオロメタン)の添加量が0%を超え、0.7%以下であることを特徴とする請求項4記載の超低温用非共沸混合冷媒。
7. 上記高沸点ガスがイソブタンであり、低沸点ガスがエタンである混合ガスのイソブタン－エタン混合比が90/10～70/30の範囲にあり、この混合ガスに対する R-14(パーフルオロメタン)の添加量が0%を超え、15%以下であることを特徴とする請求項4記載の超低温用非共沸混合冷媒。
- 10 8. 上記高沸点ガスがイソブタンであり、低沸点ガスがエチレンである混合ガスのイソブタン－エチレン混合比が90/10～80/20の範囲にあり、この混合ガスに対する R-14(パーフルオロメタン)の添加量が0%を超え、10%以下であることを特徴とする請求項4記載の超低温用非共沸混合冷媒。
- 15

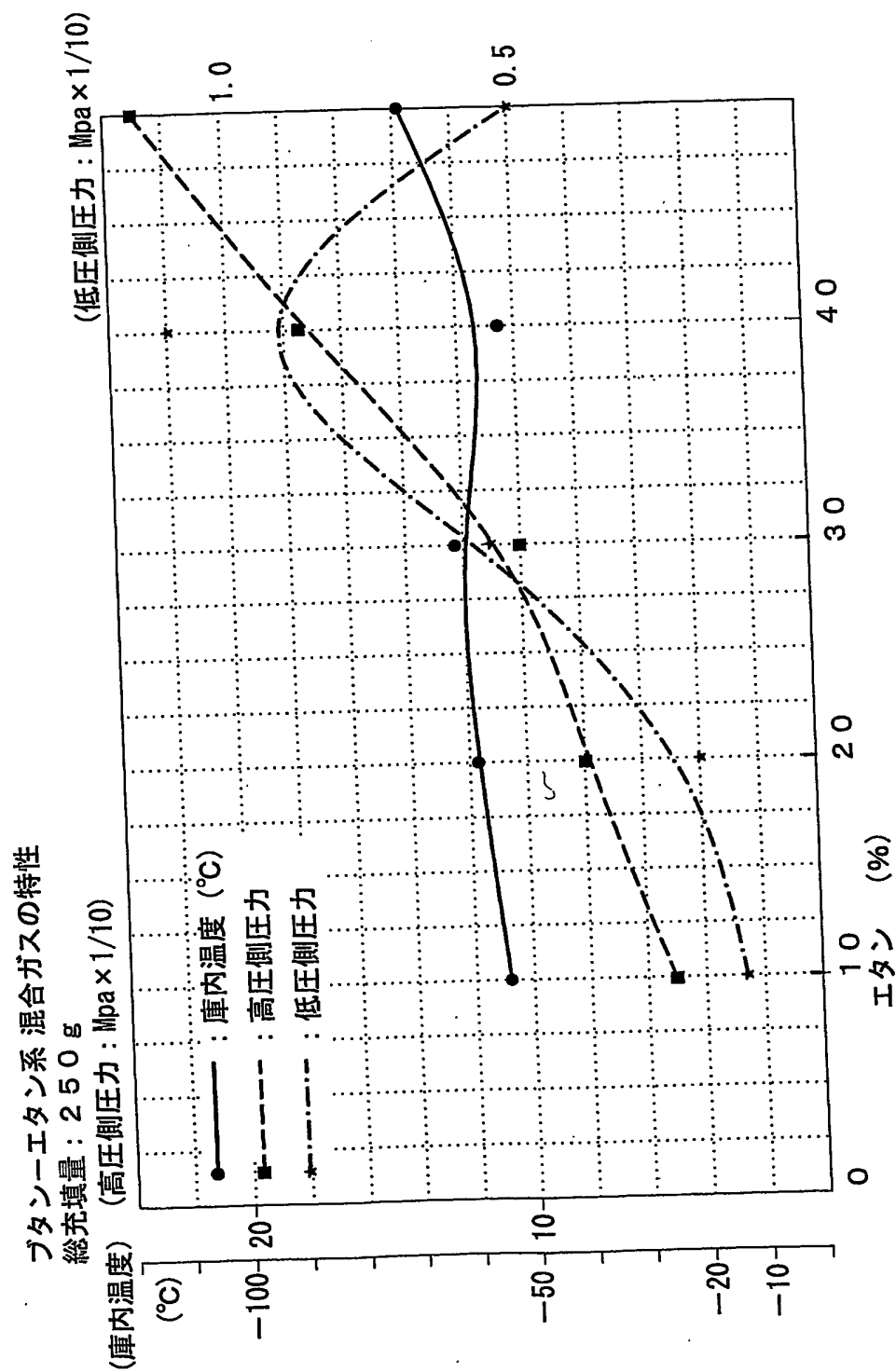
第1図



第2図



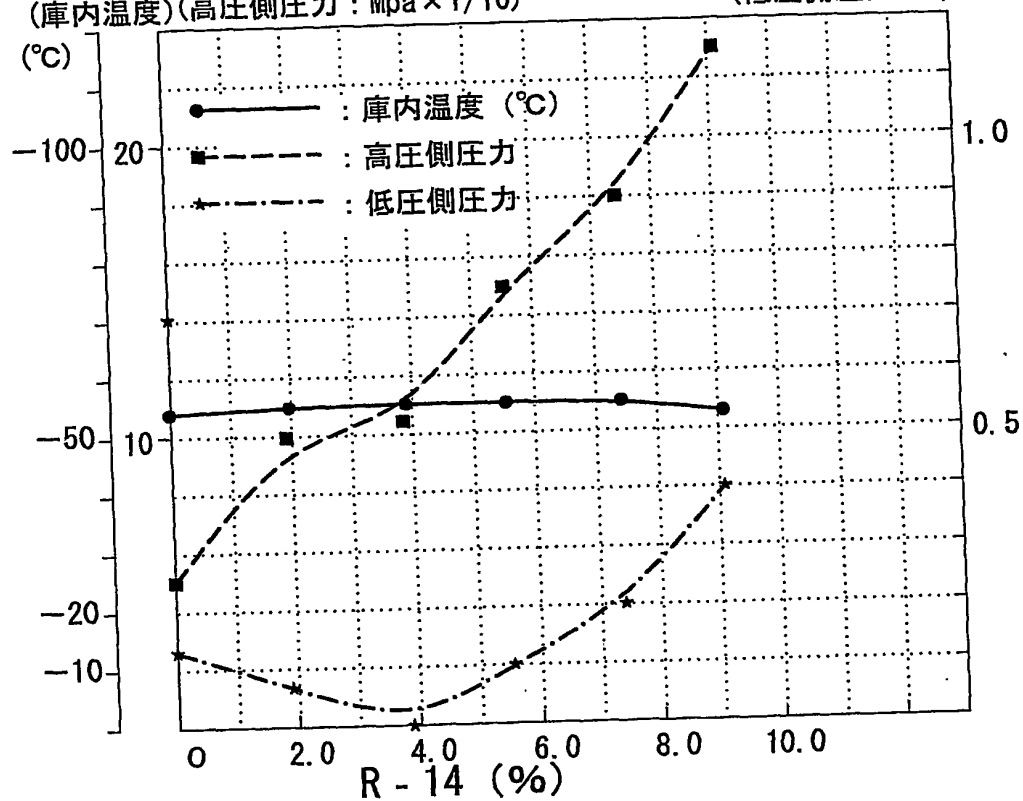
第3図



第4図

ブタン-エタン系+R-14

ブタン-エタン: 90/10 (充填量 250 g)

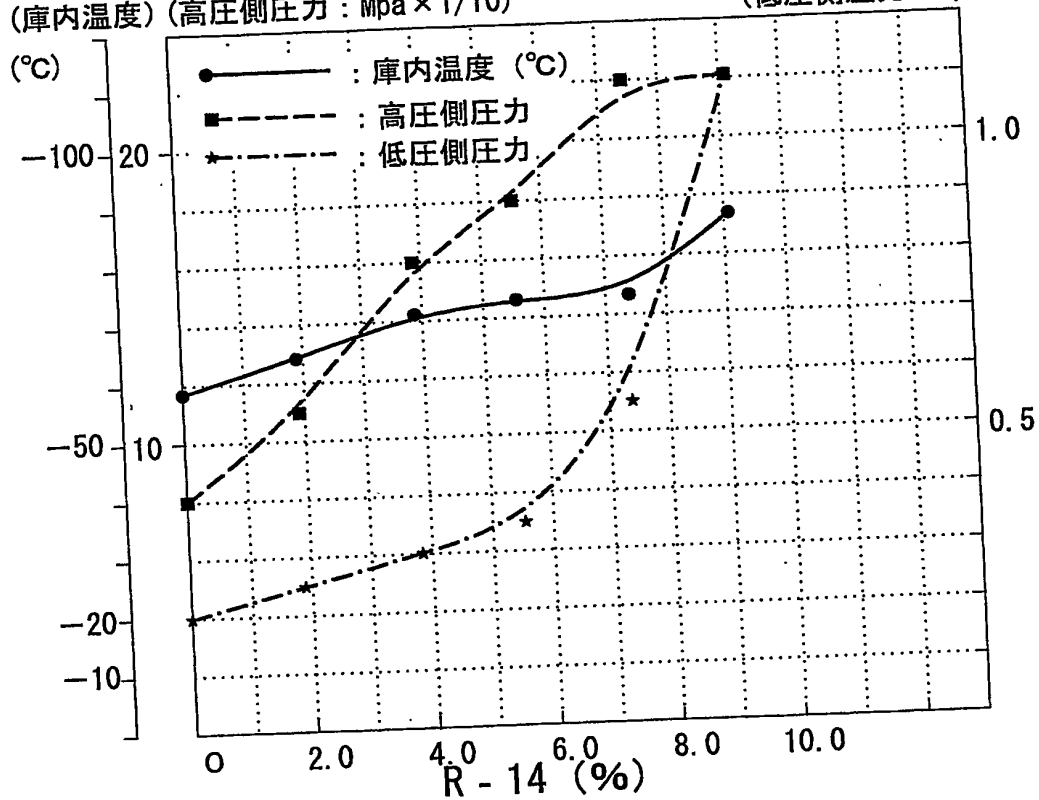
(庫内温度)(高圧側圧力: Mpa \times 1/10) (低圧側圧力: Mpa \times 1/10)

第5図

ブタン-エタン系+R-14

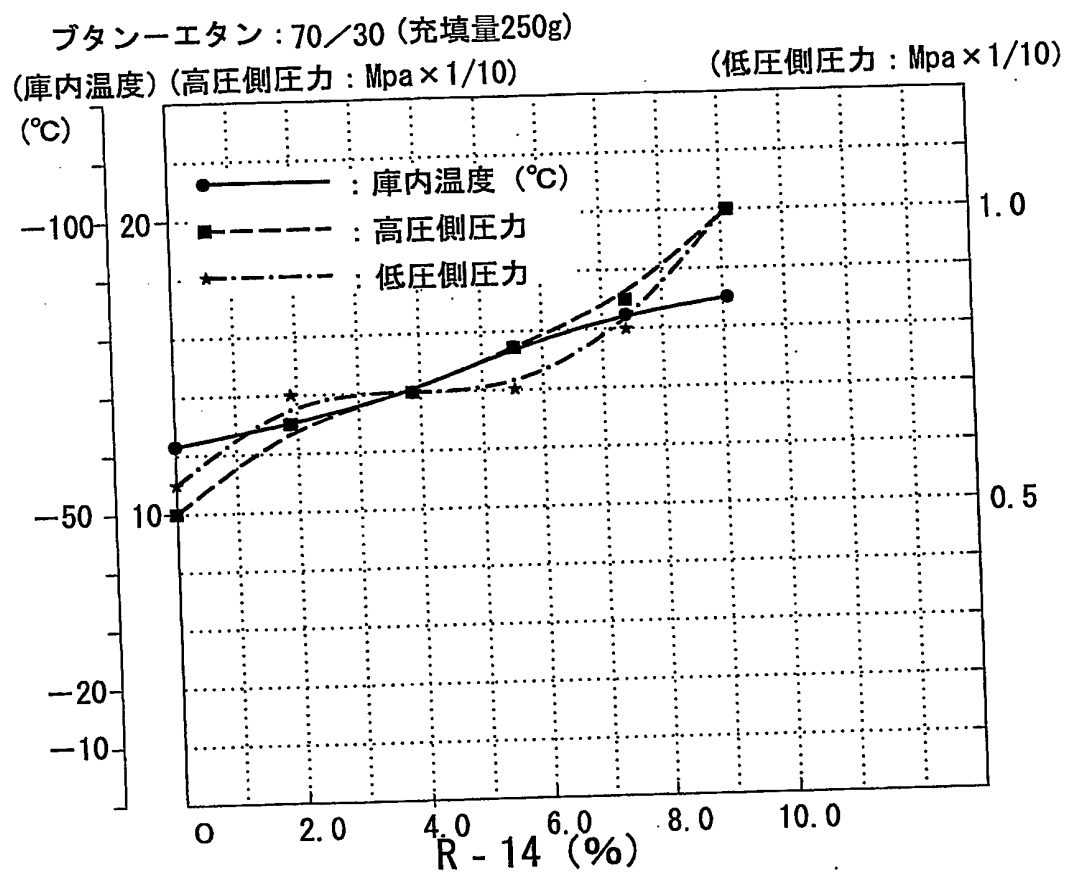
ブタン-エタン：80/20（充填量250g）

(庫内温度) (高圧側圧力：Mpa×1/10) (低圧側圧力：Mpa×1/10)



第6図

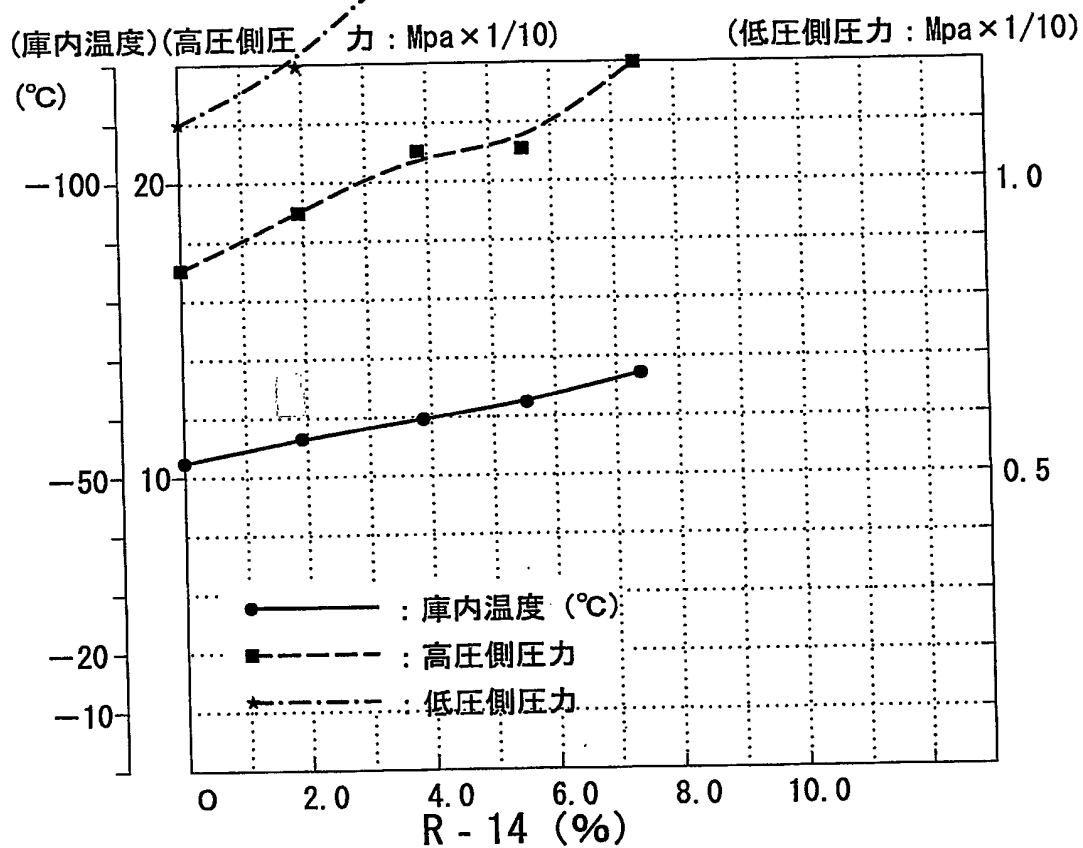
ブタン-エタン系+R-14



第7図

ブタン-エタン系+R-14

ブタン-エタン：60/40
(充填量250g)

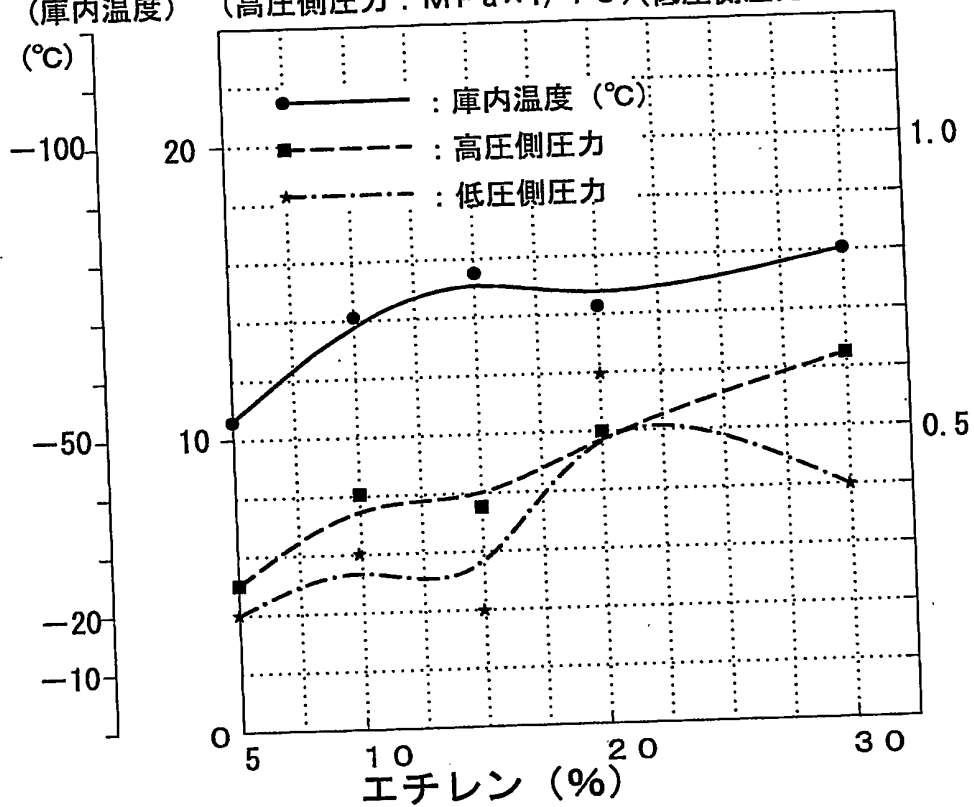


第8図

ブタン-エチレン系

総充填量：250g

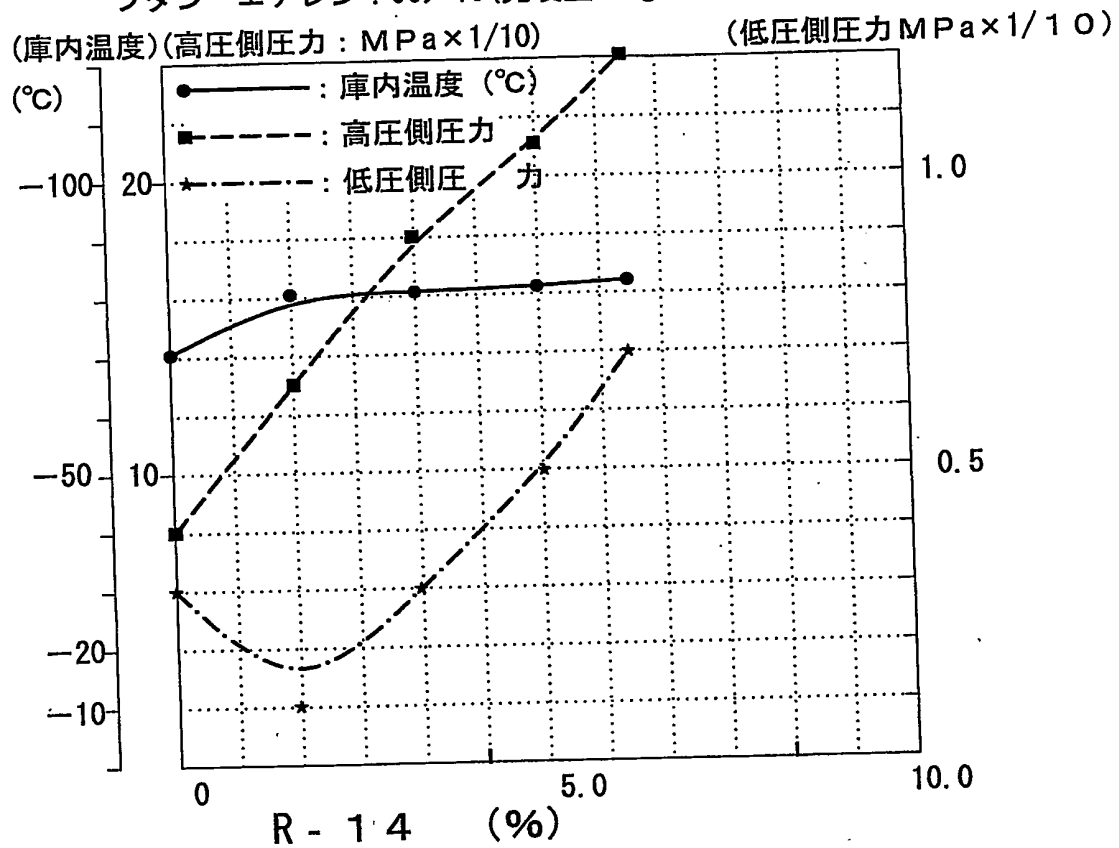
(庫内温度) (高圧側圧力：MPa×1/10) (低圧側圧力：MPa×1/10)



第9図

ブタン-エチレン系 + R-14

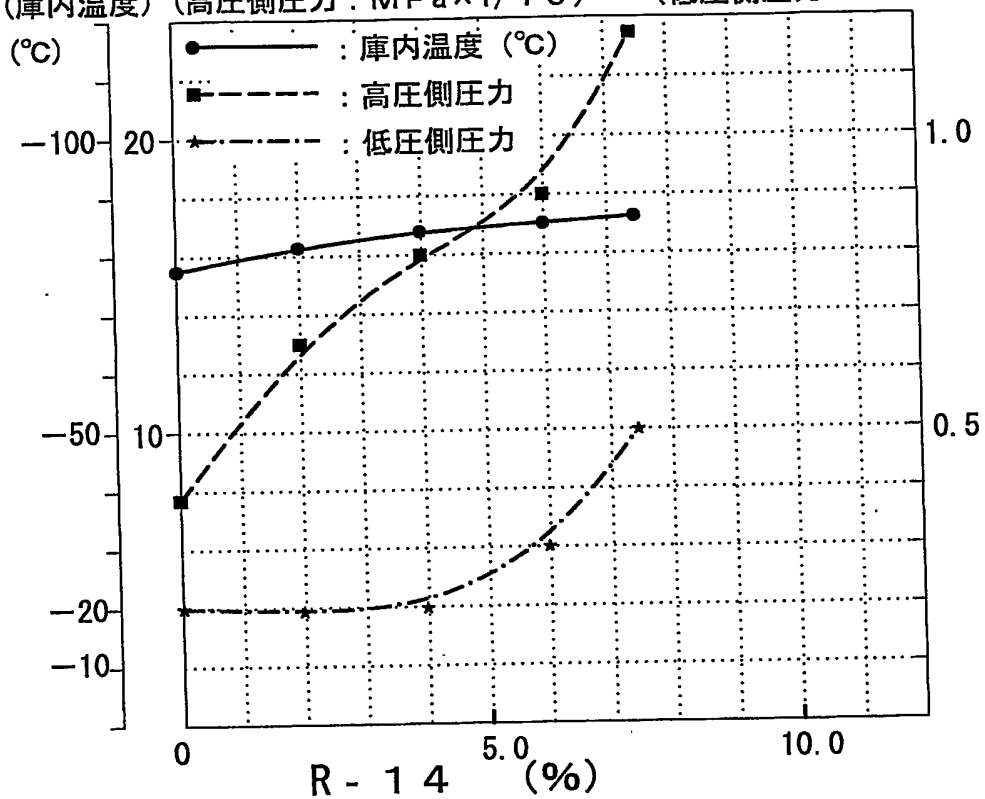
ブタン-エチレン : 90/10 (充填量250g)



第10図

ブタン-エチレン系 + R-14

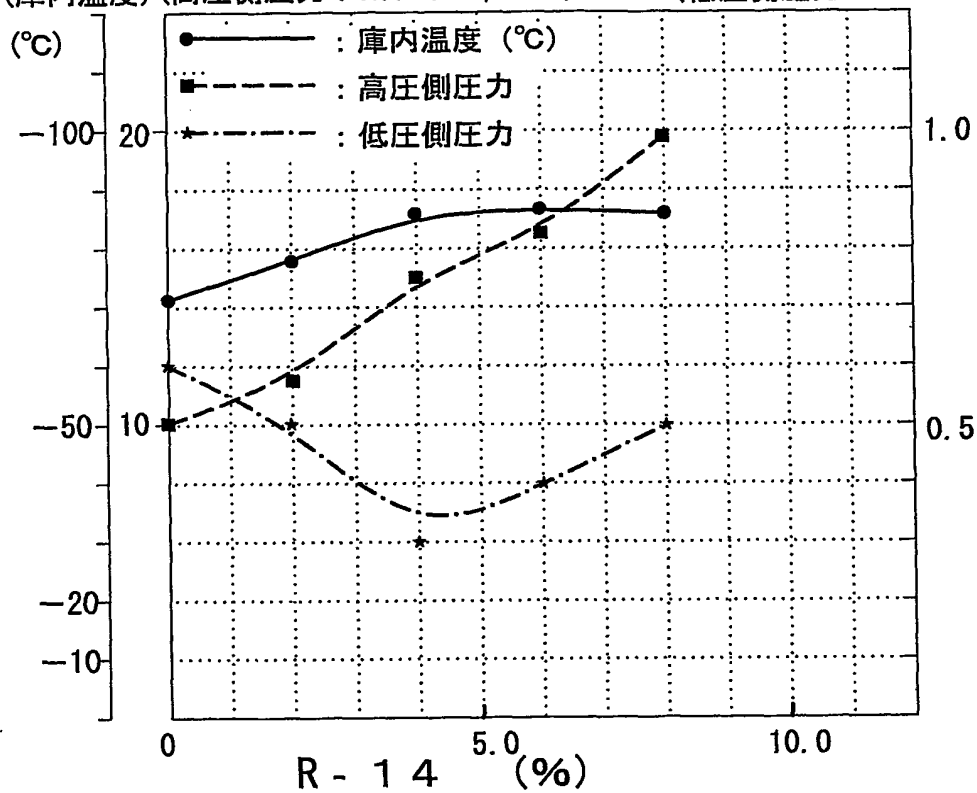
ブタン-エチレン : 85/15 (充填量 250g)

(庫内温度) (高圧側圧力 : MPa $\times 1/10$) (低圧側圧力 : MPa $\times 1/10$)

第 1 1 図

ブタン-エチレン系 + R-14

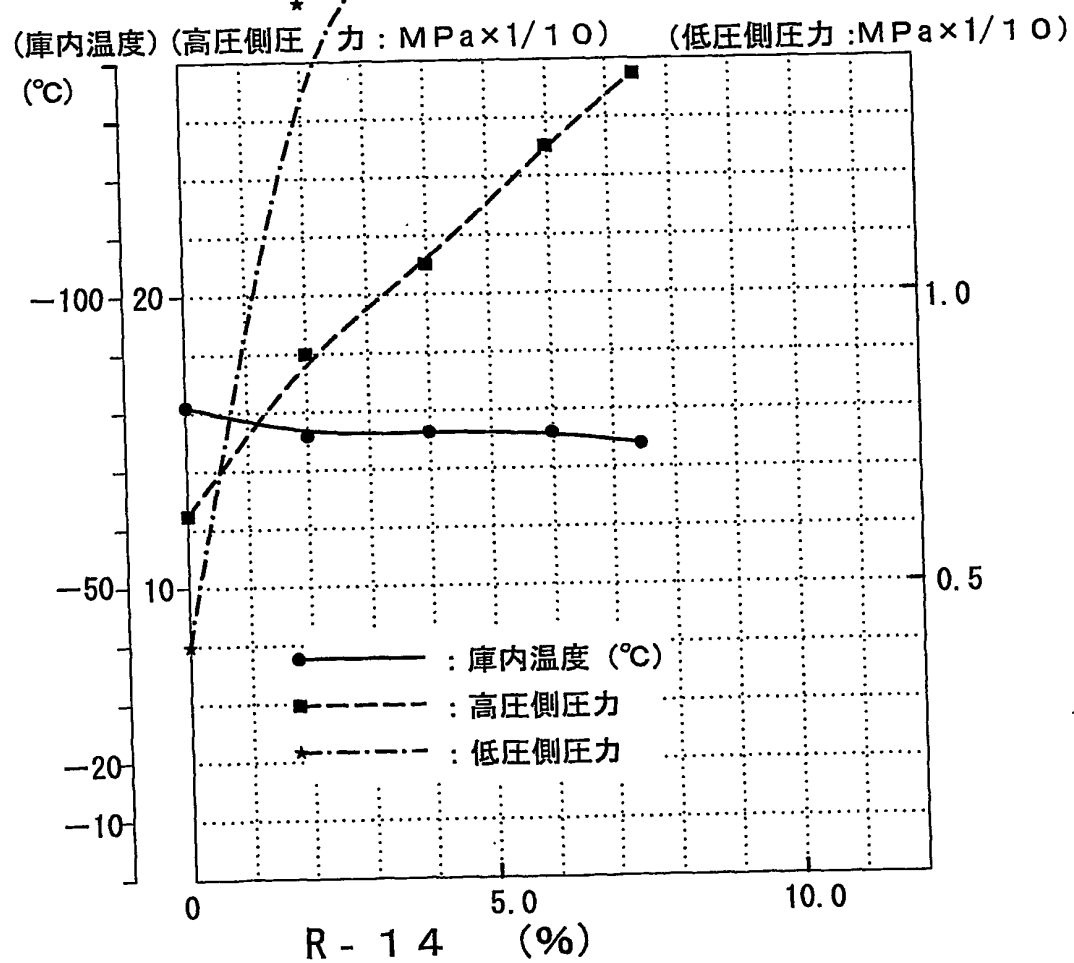
ブタン-エチレン : 80/20 (充填量250g)

(庫内温度) (高圧側圧力 : MPa \times 1/10)(低圧側圧力 : MPa \times 1/10)

第12図

ブタン-エチレン系 + R-14

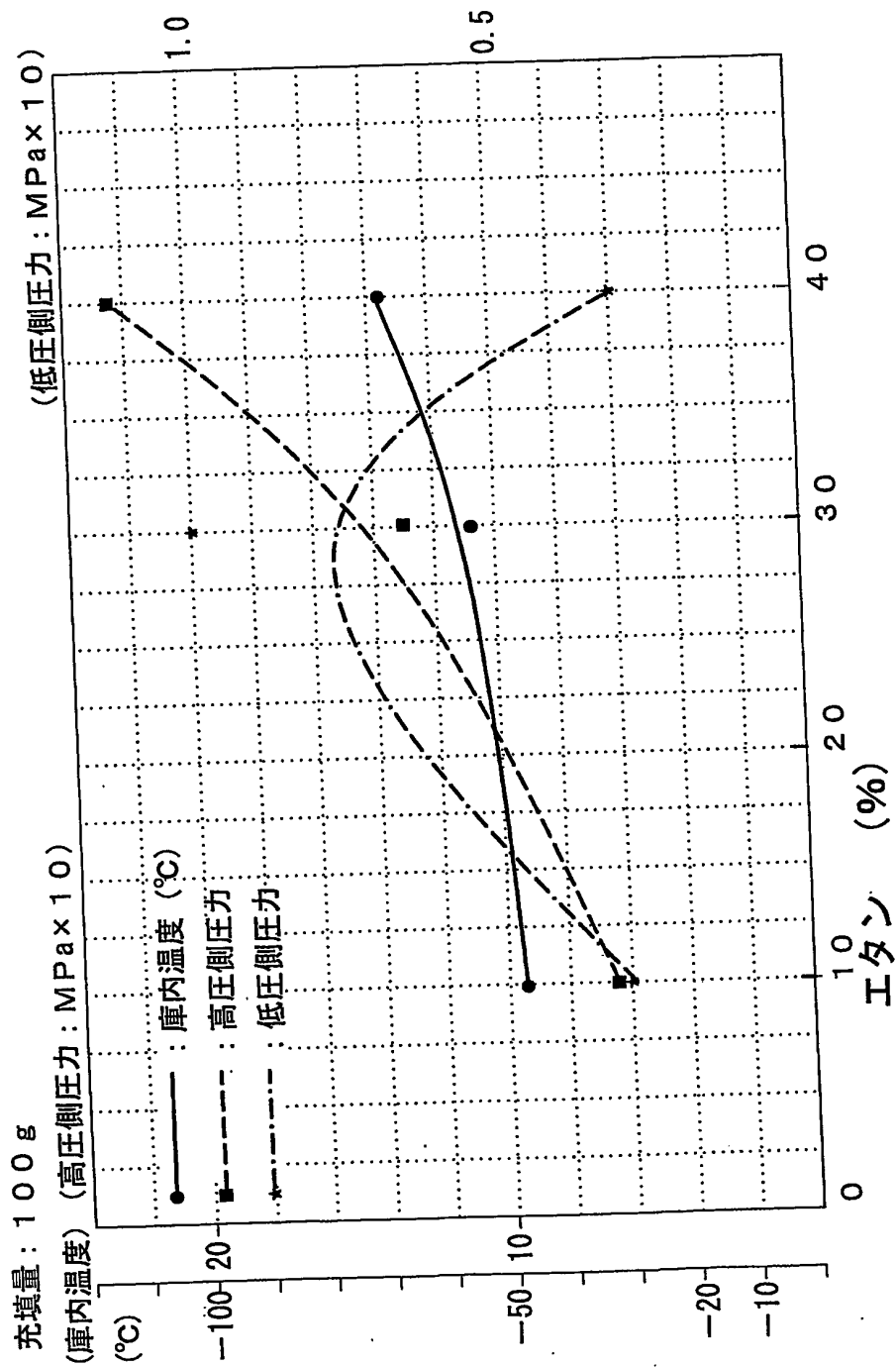
ブタン-エチレン : 70/30 (充填量250g)



第13図

イソブタン-エタン系 混合ガスの特性

充填量 : 100 g

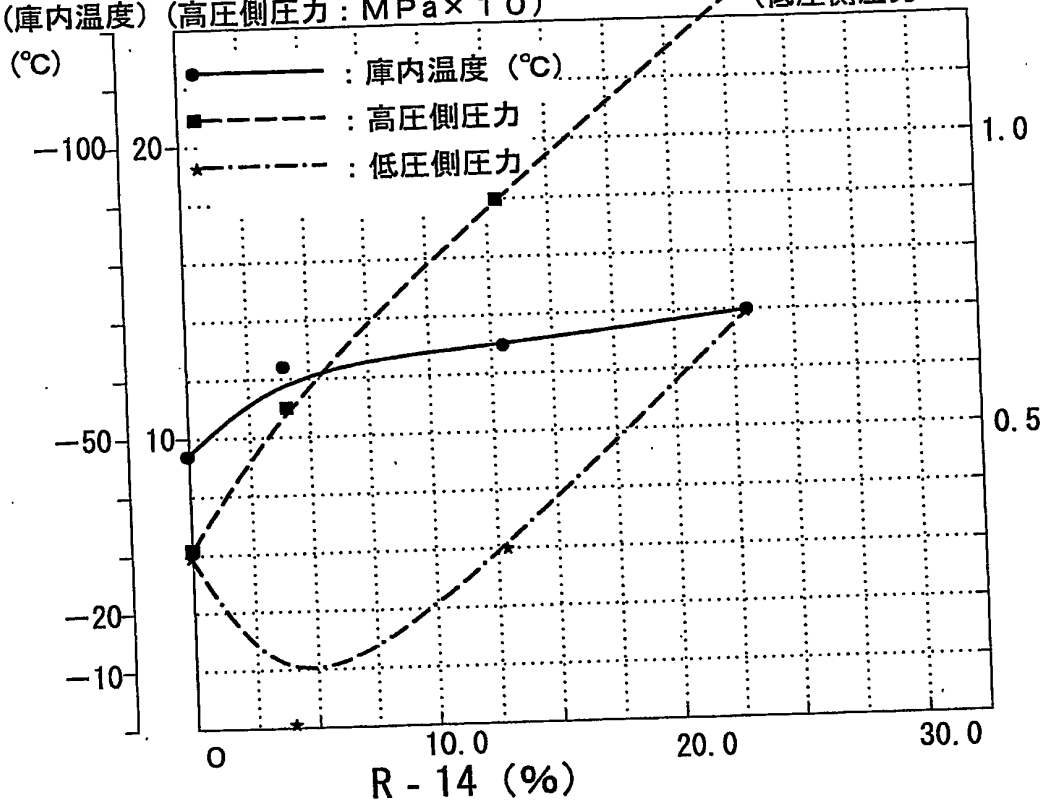


第14図

イソブタン-エタン系+R14

イソブタン-エタン:90/10(充填量:100g~130g)

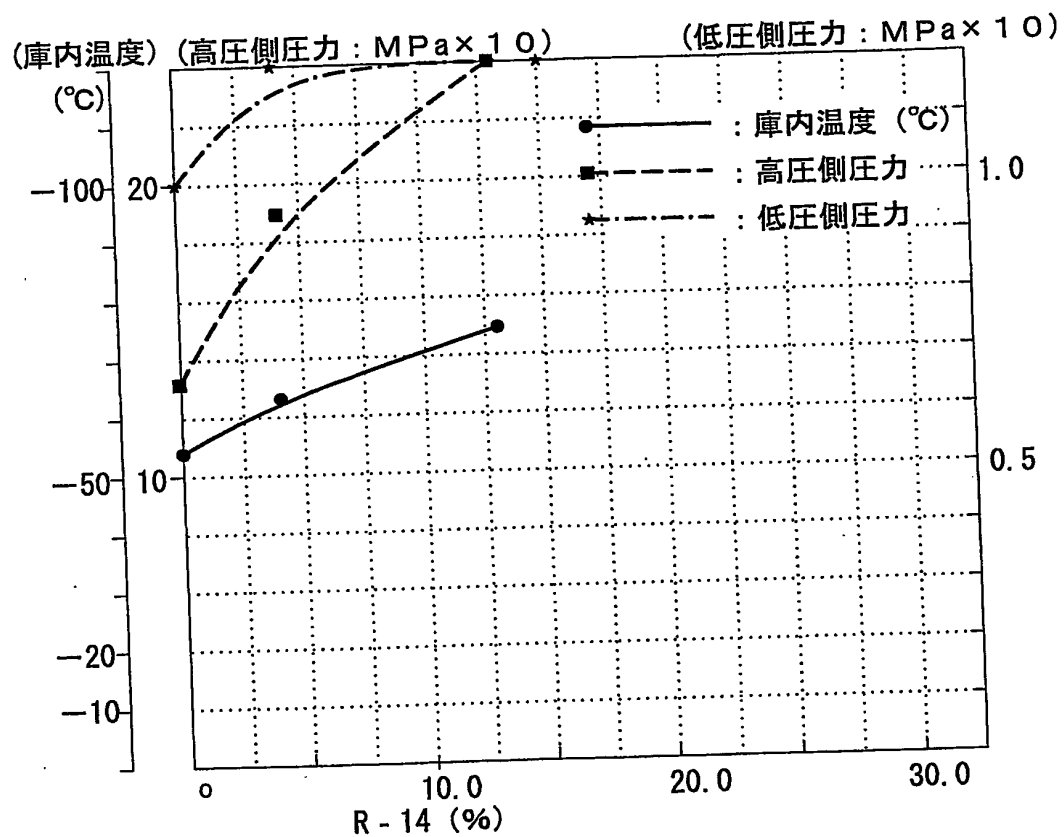
(庫内温度)(高圧側圧力:MPa×10) (低圧側圧力:MPa×10)



第15図

イソブタン-エタン系+R-14

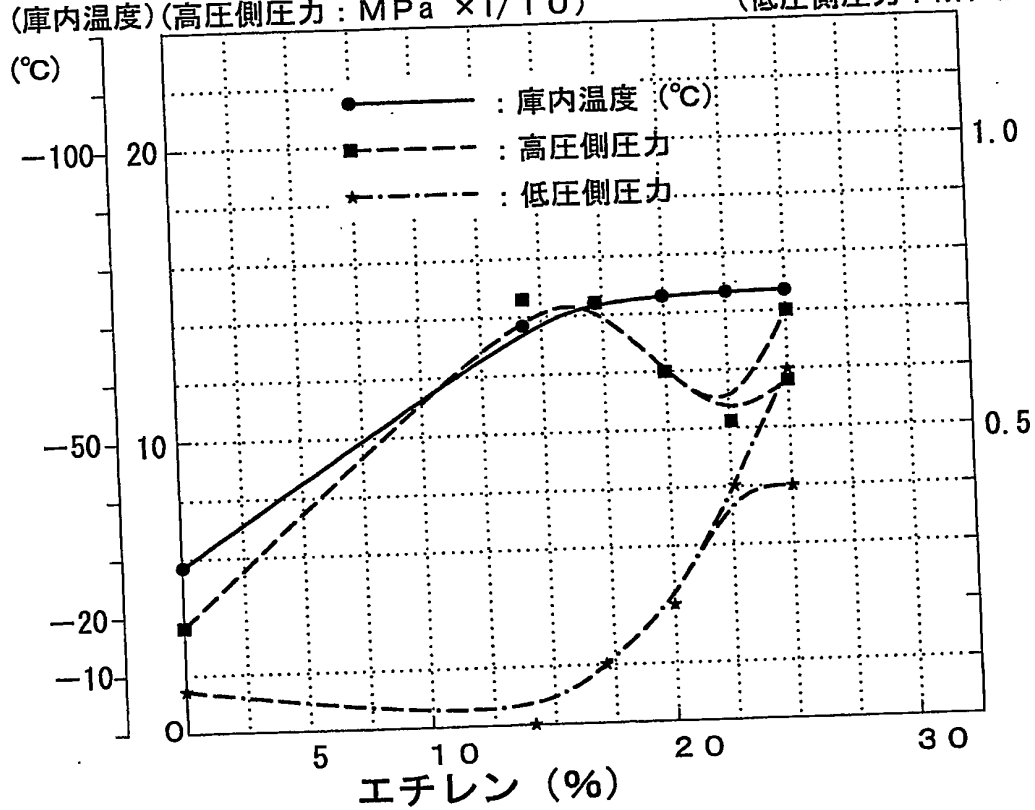
イソブタン-エタン：70/30（充填量：100g～130g）



第16図

イソブタン-エチレン系混合ガスの特性

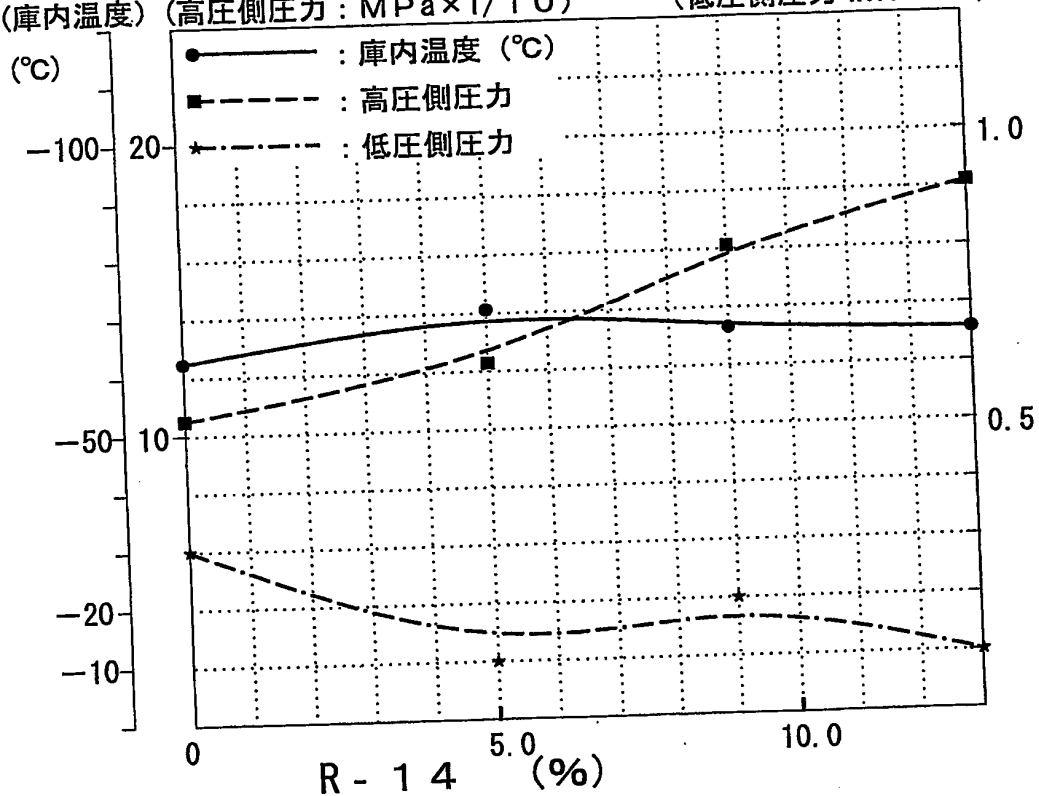
充填料：120～140 g

(庫内温度)(高圧側圧力：MPa $\times 1/10$)(低圧側圧力：MPa $\times 1/10$)

第17図

イソブタン+エチレン系+R-14

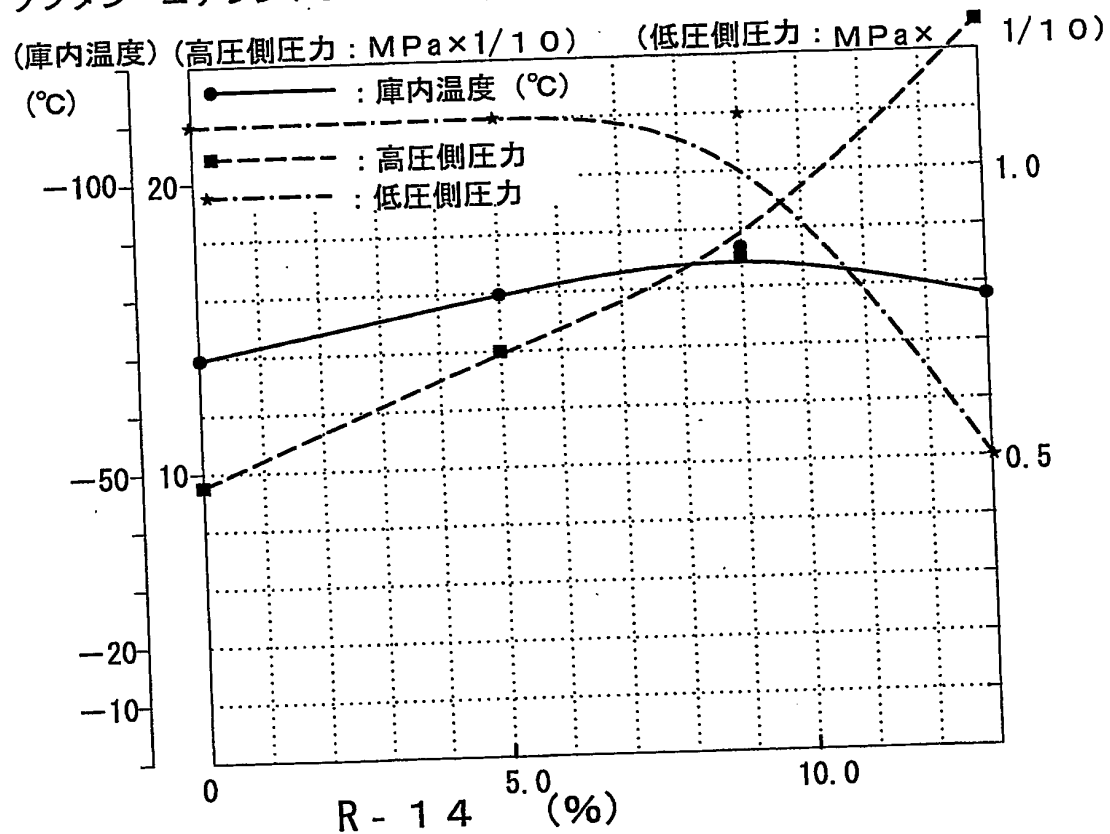
イソブタン-エチレン90/10(充填量: 100g~130g)

(庫内温度)(高圧側圧力: MPa $\times 1/10$) (低圧側圧力: MPa $\times 1/10$)

第18図

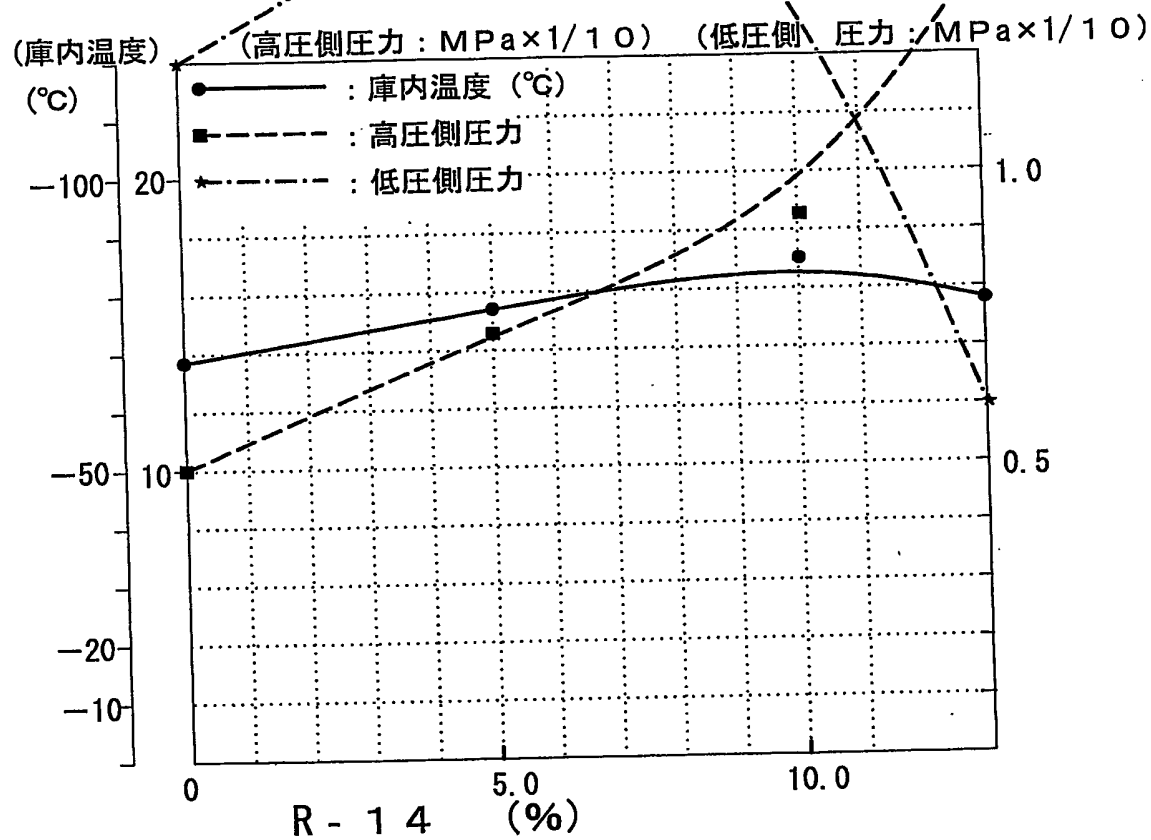
イソブタン+エチレン系+R-14

イソブタン-エチレン：80/20（充填量：100g～130g）



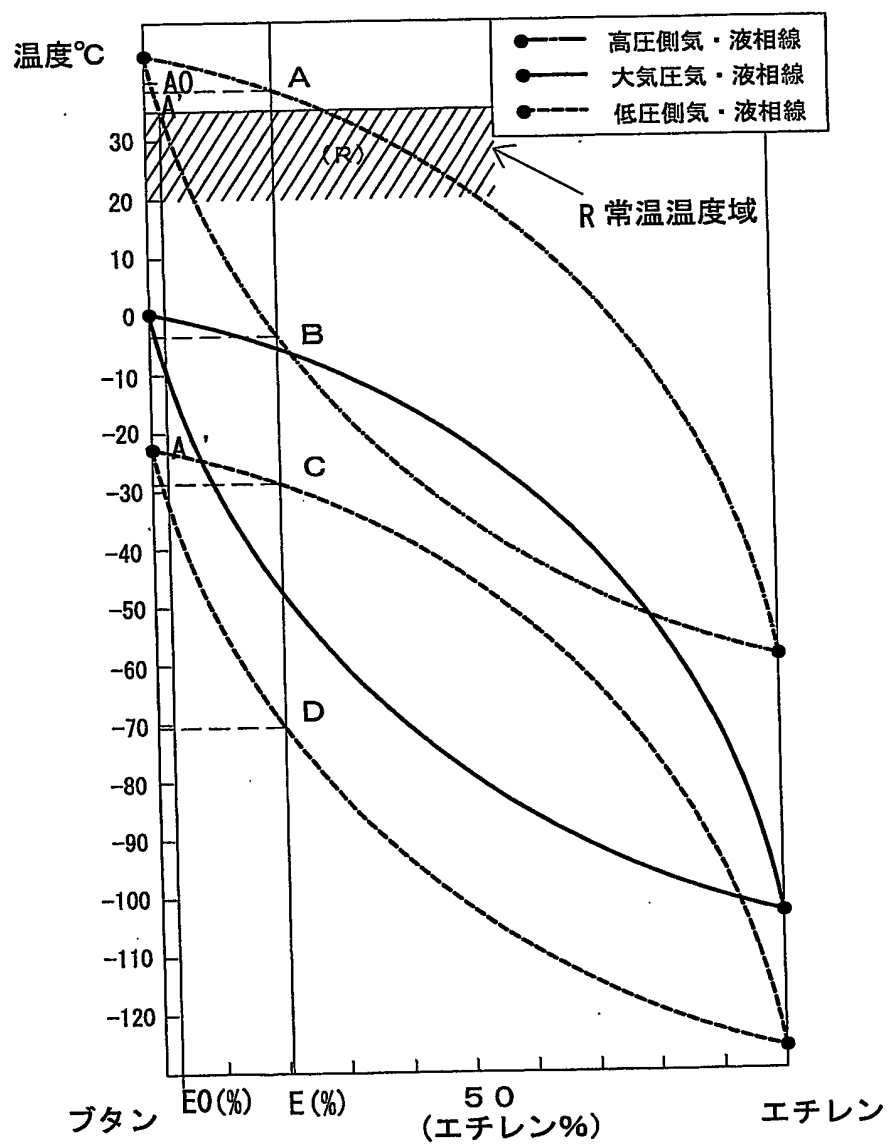
第19図

イソブタン+エチレン系+R-14

イソブタン-エチレン: 70/30
(充填量: 100g ~ 130g)

第20図

非共沸系気・液状態図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ F25B1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ F25B1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2001-99498 A (Kabushiki Kaisha Dairei), 13 April, 2001 (13.04.01), Page 3, left column, Par. Nos. [0012] to [0014]; page 4, Par. No. [0020], table 1; Par. No. [0026], table 3; page 5, Par. No. [0028], table 4; Par. No. [0029], table 5 (Family: none)	1, 2 3 4-8
Y A	JP 10-205899 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Page 2, right column, Par. No. [0009] (Family: none)	3 4-8
Y A	US 5337572 A (APD CRYOGENICS INC.), 16 August, 1994 (16.08.94), Column 2, lines 40 to 56 & JP 8-500177 A & WO 94/27099 A1	3 4-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 February, 2003 (18.02.03)Date of mailing of the international search report
04 March, 2003 (04.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F25B 1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F25B 1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-99498 A (株式会社ダイレイ) 2001.04.13, 第3頁左欄【0012】-【0014】, 第4頁	1, 2
Y	【0020】(表1), 【0026】(表3), 第5頁【0028】(表4), 【0029】(表5)	3
A	(ファミリーなし)	4-8
Y	JP 10-205899 A (松下電器産業株式会社) 1998.08.04, 第2頁右欄【0009】	3
A	(ファミリーなし)	4-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.02.03

国際調査報告の発送日

04.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
上原 徹

3M 7409
印

電話番号 03-3581-1101 内線 3377

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US 5337572 A (APD CRYOGENICS IN C.) 1994. 08. 16 , 第2欄第40-56行 & JP 8-500177 A & WO 94/27099 A1	3 4-8